

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre RENAUD

1^{re} Thèse. — Etude de l'effet des ultra-sons sur quelques
systèmes chimiques.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Mai 1954 devant la Commission d'Examen.

MM. JOB.

Président,

LUCAS.

PIAUX.

}

Examineurs.

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre RENAUD

1^{re} Thèse. — Etude de l'effet des ultra-sons sur quelques
systèmes chimiques.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Mai 1954 devant la Commission d'Examen.

MM. JOB.

Président,

LUCAS.

PIAUX.

} *Examineurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1956

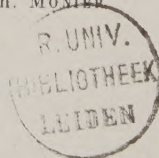
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	RIVIÈRE.....	T	Géologie (P.C.B.).
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.	GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
L. LUTAUD.....	T	Géo. Phys. et Géol. dynamique.	LUCAS.....	T	Physique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	ARNULF.....	T	Optique appliquée.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	Max MORAND.....	T	Physique.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	SOLEILLET.....	T	Physique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
JOB.....	T	Chimie générale.	DANJON.....	T	Astronomie.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
CROUE.....	T	Phys. théor. et phys. céleste.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
VALIRON.....	T	Calc. diff. et calc. int.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	AUDUBERT.....	T	Electrochimie.
Jacques BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
AUBUEL.....	T	Chimie biologique.	GRIVET.....	T	Radio-Electricité.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.....	T	Physique générale et Radio-activité.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	QUELET.....	T	Chimie (P. C. B.).
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.	JUNG.....	T	Pétrographie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	TRILLAT.....	T	Chimie-Physique.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	WIEMANN.....	T	Chimie (M. P. C.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
ROCARD.....	T	Physique.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supér.).	AMIEL.....	T	Chimie (P. C. B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	HOCART.....	T	Minéralogie.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
M ^{me} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	MAY.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	FELDMANN.....	T	Biologie (P. C. B.).
KASTLER.....	T	Physique.	GUINIER.....	T	Physique (P. C. B.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	JOST.....	T	Biologie (P. C. B.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
			SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
			CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
			MALAVARD.....	T	Aviation.

Secrétaire..... Ch. MONIER



EFFETS DES ULTRA-SONS SUR QUELQUES SYSTÈMES CHIMIQUES

par PIERRE RENAUD

Laboratoire de Chimie C de la Sorbonne

SOMMAIRE

Ces recherches ont pour but de définir l'intérêt chimique des ultra-sons (U.S.) ; l'introduction expose l'énoncé de ce problème et la solution partielle que j'en propose en l'état actuel de nos connaissances.

I. La première partie, consacrée à la physique des U.S. traite de l'appareillage électro-mécanique (chap. I), de l'étalonnage du générateur par les trois méthodes : thermique, radiométrique et chimique (chap. II). Enfin le chapitre III traite de la cavitation.

Les effets chimiques sont étudiés dans les trois parties suivantes : les systèmes homogènes dans la deuxième, les systèmes hétérogènes dans la troisième et dans la quatrième.

II. En système homogène la vibration U.S. n'exerce aucune action spécifique sur les petites molécules ; une telle action est encore douteuse sur les macromolécules (chap. IV et V).

III. Dans les systèmes liquide-solide les U.S. exercent une action purement décapante, pour la préparation de dérivés organo-métalliques (chap. VI) et dans les réactions de déplacement (chap. VII).

IV. Les systèmes liquide-gaz donnent lieu aux effets chimiques de la cavitation, qui sont d'un rendement infime sans doute, mais encore mal connus.

Au chapitre VIII j'étudie certains aspects du célèbre problème de l'oxydation de IK. L'étude expérimentale et théorique du rôle du volume dégagé la notion nouvelle de travail chimiquement utilisable.

Au chapitre IX se trouvent décrites les expériences de dégradation du plexiglas, par une méthode électro-mécanique dont je poursuis l'étude en raison de sa nouveauté, afin de l'appliquer à des dégradations ménagées ou sélectives.

Nota. — Les paragraphes sont numérotés par chaque chapitre séparément, ainsi que les tableaux et les figures ; chaque chapitre formant un tout isolé. La quatrième partie est éditée dans un fascicule séparé. Le chapitre VIII a paru dans le tome 52 du *Journal de Chimie Physique* d'avril 1955 aux pages 339-347, le chapitre IX dans le numéro de mai 1955 aux pages 367-377, il se termine par la bibliographie.

INTRODUCTION

VUE D'ENSEMBLE SUR LES APPLICATIONS CHIMIQUES DES ULTRA-SONS

I. En consultant les livres généraux de BERGMANN, de DOGNON, ou d'UGLIETTI on s'étonne de rencontrer dans l'exposé des actions chimiques des effets contradictoires tels que :

1. Effets polymérisants et effets dépolymérisants ; 2. Production et destruction d'émulsions ; 3. Dégazage de lingots de fonderie ou de liquides (DEROUET) et fixation du gaz carbonique de l'air selon TUMANSKI et SCHULMANN ; 4. Dans l'électrolyse, production de dispersion par CLAUS et amélioration des dépôts galvanoplastiques ; 5. Production de suspensions colloïdales et floculation de ces suspensions.

Ces contradictions sont plus graves lors des applications thérapeutiques des U.S. à des systèmes biologiques dont l'équilibre est encore plus précaire. Il s'agit alors d'améliorations ou d'aggravations de maladies, sur l'évolution desquelles le rôle de la vibration ultra-sonore est encore très mystérieux.

II. Après avoir dressé une liste de ces contradictions que je n'avais pas encore vu souligner, j'ai classé les effets chimiques selon le degré et la nature de l'hétérogénéité du système auquel on applique les U.S. :

A. *Systèmes homogènes.*

B. *Systèmes hétérogènes* : 1. Liquide-liquide ; 2. Liquide-solide ; 3. Liquide-gaz ; 4. Gaz-solide (fumées).

J'ai étudié l'effet des U.S. sur quelques réactions choisies pour leur relative simplicité.

III. C'est en système homogène qu'il faut poser le problème de la spécificité de la vibration U.S. Il n'est pas impossible que certaines ruptures de macromolécules ou de micro-organismes soient dues à des phénomènes de résonance (DOGNON, p. 110) consécutifs à l'onde de choc, à moins qu'ils ne soient dus aux chocs eux-mêmes ; en régime de cavitation « dure » ou « de vapeur », donc en système homogène. J'ai rassemblé dans le dernier chapitre de la première partie toute l'étude de la cavitation parce que la cavitation « molle » est la plus importante ; mais lorsque les effets des U.S. seront mieux connus, il est probable que l'on classera dans les systèmes homogènes les effets mécaniques de la cavitation dure ; les systèmes hétérogènes constituant le domaine de la cavitation molle et principalement de ses effets électriques.

Mais il est certain que les U.S. n'exercent aucune action spécifique sur les petites molécules, du moins en l'état actuel de l'appareillage usuel et de nos connaissances bien établies.

IV. Les systèmes de deux liquides non miscibles donnent lieu à la formation d'émulsions, que j'ai appliquée à la saponification d'esters (⁷²), mais je n'ai pas insisté, estimant d'un plus grand intérêt biologique les phénomènes qui se produisent à l'interface d'un solide fixe et d'un liquide vibrant.

V. Dans la troisième partie, consacrée aux réactions liquide-solide, je me suis écarté de la voie ordinairement suivie : application des U.S. à l'électrolyse, pour attaquer un métal par un réactif organique conduisant à un dérivé organo-métallique. Puis j'ai obtenu les réactions de déplacement, en substituant un halogénure métallique à un halogénure organique.

VI. Dans la quatrième partie, j'ai apporté quelques éclaircissements à la question de l'iodure de potassium, sans insister sur un phénomène électro-chimique productible par des voies plus directes.

À la chimie minérale, j'ai préféré la chimie organique parce que les molécules organiques sont plus rarement ionisées. Il est donc possible de les soumettre à un champ électrique sans les électrolyser, ce champ devant jouer le rôle électromoteur des gaz dissous, dans la cavitation molle, afin de démontrer que les effets de cette dernière se confondent avec ceux d'une décharge électrique dans un gaz, au sein d'un liquide. Les expériences de dépolymérisation du plexiglas par une méthode électro-mécanique devaient confirmer ces vues, mais tous les ultra-acousticiens ne s'y rallient pas, malgré leur grande vraisemblance : les partisans des effets mécaniques des U.S. y verraient plutôt les effets d'une altération des propriétés hydrodynamiques de la solution, sous l'influence du champ électrique. Je poursuis ces recherches, qui constituent la partie la plus originale de ma thèse.

VII. Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie C de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur JOB, que je remercie de ses conseils et de ses critiques, ainsi que MM. les examinateurs LUCAS et PIAUX.

Je suis reconnaissant à tous les ultra-acousticiens que j'ai consultés des discussions que nous avons eues ; je remercie particulièrement M. le Professeur DOGNON de ses critiques de ma théorie électrique, qui ont suscité de nouvelles recherches.

Je remercie M. le Professeur LUCAS de l'examen de la première partie et de la communication d'une nouvelle formule sur la force pressante de radiation (⁶¹).

Au moment de l'impression, en janvier 1956, grâce à une subvention de la Commission des Thèses de la Faculté des Sciences, que je remercie ici, j'ajoute les remarques ci-dessous :

1. La quatrième partie a seule été publiée dans le *Journal de Chimie physique*. Elle a fait l'objet d'un tirage à part sous couverture en juillet 1955.

2. Les recherches que j'ai poursuivies en 1955-1956 sur la pyridine montrent un comportement anormal de l'iodure d'éthyl-pyridinium à l'égard des U.S. Ce sel ionisé, analogue à IK, ne dégage pas d'iode, mais goudronne comme la pyridine. Les covalences des doubles liaisons se révèlent donc plus fragiles aux U.S. que les électrovalences.

3. Enfin la première partie se termine par une note faisant une mise au point sur la cavitation et ses effets chimiques. La bibliographie de cette note se trouve à la fin du chapitre VII.

PREMIÈRE PARTIE

PHYSIQUE DES ULTRA-SONS

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE

1. GÉNÉRATEURS D'U.S.

J'ai utilisé ordinairement le générateur médical S.C.A.M., donnant 25 watts à la fréquence d'un mégacycle. Exceptionnellement j'ai utilisé à Colombes, au laboratoire de la Société S.C.A.M., un magnétostricteur de 20 Kc/s. Je remercie ici M. FLORISSON de son amabilité.

En 1952, j'ai utilisé un générateur « Ultrasonic » donnant une trentaine de watts à 3 Mc/s. Depuis 1954, cette Société a mis gracieusement à ma disposition un générateur médical (20 W., 3 Mc/s).

Depuis 1952, le générateur H.F. de la S.C.A.M. est couplé à un projecteur médical donné par « Ultrasonic », que je remercie ici de sa générosité.

2. PROJECTEURS D'U.S.

1. *Projecteur S.C.A.M.* à corps de silice et utilisant le pétrole comme diélectrique haute tension. Avec ce projecteur le tube à essais de verre mince ordinaire est immergé dans l'eau d'un cristalliseur, dans le fond duquel se trouve placé un miroir métallique concave, qui réfléchit en un faisceau convergent le faisceau U.S. qu'il reçoit du quartz oscillant. Ce quartz occupe la base du projecteur dont la partie supérieure reçoit la haute tension.

L'inconvénient de ce dispositif est de ne permettre que des recherches qualitatives ; excluant pratiquement la mesure de la puissance appliquée au liquide traité. En effet, il est pratiquement impossible de remettre le tube à essais à la même place dans le faisceau réfléchi, en azimut comme en hauteur. D'autre part le miroir concave peut être déplacé et l'inclinaison du projecteur, elle-même, n'est pas fixe.

Voulant mesurer l'énergie appliquée aux émulsions soumises à la saponification (⁷²), j'ai dû recourir à un dispositif remplaçant aussi exactement que possible l'éprouvette dans le faisceau. C'est d'ailleurs un inconvénient d'ajouter une focalisation par miroir à celle que donnent les inévitables interférences, qui se produisent avec tous les disques vibrants. De plus la nécessité de fixer la température du traitement conduisait à l'adoption d'un réfrigérant.

Sans engager les frais d'un projecteur S.C.A.M. du grand modèle j'ai recouru à la solution suivante :

2. *Projecteur médical « Ultrasonic » à membrane vibrante* (fig. 1). Une face du quartz est collée sur cette membrane, l'autre face étant appuyée contre l'électrode haute tension.

L'éprouvette de traitement est guidée d'abord par un bouchon qui ferme la partie supérieure du tube réfrigérant, ensuite par un bourrelet qui s'appuie sur trois protubérances du tube réfrigérant, dont la base est soudée à la picéine sur la membrane du projecteur.

Muni d'un quartz épais de 3 mm un tel projecteur peut donner les fréquences 1 ou 3 Mc/s. Je l'ai utilisé avec le générateur H.F. de la S.C.A.M. qui ne donne que la fréquence 1 Mc/s, en réduisant le câble coaxial à la longueur de 10 cm. La tension maximum appliquée au primaire du transformateur n'étant plus que de 60 V. au lieu de 110 V., pour un même courant de 40 mA dans le circuit oscillant. Ce montage met nettement en évidence les plans d'onde dans lesquels on voit des bulles d'air microscopiques,

dont le diamètre paraît de l'ordre du micron, ce qui concorde avec la formule de SMITH⁽⁸⁴⁾, vérifiée par HENGLEIN (voir fin de la première partie).

3. En 1956 ce projecteur à quartz est remplacé par un projecteur équipé d'une céramique, pouvant débiter un hectowatt U.S. sous basse tension : 60 à 100 volts.

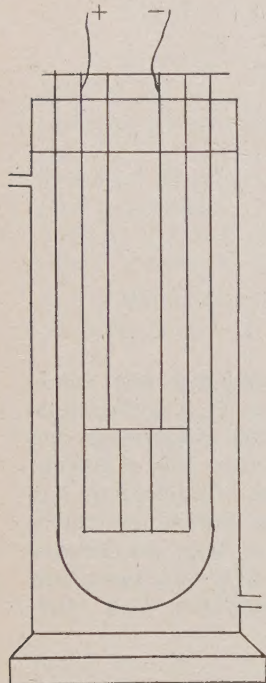


Fig. 1.

Au-dessus de la membrane vibrante se trouvent disposés concentriquement : 1. le réfrigérant ; 2. l'éprouvette ; 3. l'électrode externe ; 4. l'électrode interne.

Dans les réactions de déplacement (chap. VII) l'électrode centrale est constituée par une tige métallique généralement en magnésium.

Dans les traitements électromécaniques dépolymérisants (chap. IX) une tension règne entre deux électrodes de platine.

Dimensions des électrodes : hauteur, 1,8 cm ; diamètres, 2 cm et 0,5 cm.

Dans cette dernière λ désigne la longueur d'onde U.S. et β l'angle qui fait la direction considérée avec la normale au piston.

Le développement en série :

$$\frac{J_1(x)}{x} = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{x^2}{8} + \frac{x^4}{256} - \dots \right)$$

montre que l'intensité est une fonction décroissante de x pour les faibles valeurs de x . D'autre part si λ devient trois fois plus faible lorsque le quartz résonne sur son troisième harmonique, β tombe au tiers de sa valeur. Le rayonnement est donc concentré dans un faisceau d'autant plus étroit que λ est petite par rapport au rayon a du piston.

2. TRENDLENBURG⁽¹²⁾ a montré que les interférences des émissions des diverses couronnes d'un piston causent des oscillations de l'amplitude, sur l'axe et en dehors de ce dernier. D'où le rapport I/I_0 de l'intensité au point de coordonnées (R, Z) , à sa valeur I_0 sur la membrane :

$$\frac{I_0}{I} = e^{-\alpha Z} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\sqrt{R^2 + Z^2} - Z)$$

En négligeant l'amortissement ($\alpha = 0$), on peut l'écrire :

$$\frac{I}{I_0} = \sin \frac{2\pi R}{\lambda} \left(\sqrt{1 + \frac{Z^2}{R^2}} - \frac{Z}{R} \right) = \sin 2\pi f(Z) = \sin \beta$$

Avec les valeurs numériques correspondant à mon projecteur :

$$R = 1,50 \text{ cm} \quad \lambda = 0,156 \text{ cm} \quad R/\lambda = 19,2$$

On calcule le tableau suivant :

TABEAU I

Z	Z/R	()	f(z)	$\pi [2f(Z) - K]$	β	$\sin \beta$
0	0	1	19,2	0,40	72	0,95
0,5	0,33	0,72	13,8	0,60	10,8	0,95
1	0,66	0,54	10,4	0,80	144	0,59
1,5	1	0,41	7,95	0,90	162	0,31
2	1,33	0,34	6,52	0,04	7,2	0,12
2,5	1,66	0,28	5,37	0,74	133	0,73
3	2	0,24	4,60	0,20	36	0,59
6	4	0,11	2,12	0,24	43	0,68

Si l'on considère l'interférence des mouvements des éléments circulaires de la membrane, on obtient théoriquement un minimum d'amplitude, 2 cm au-dessus de cette dernière. En réalité on observe pour toutes les hauteurs Z de la colonne d'eau, dans le réfrigérant et dans l'éprouvette, un geyser (sur l'axe) qui est d'autant plus large et plus haut que Z est petit.

3. PROBLÈME DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ DU FAISCEAU U.S.

1. Le diagramme de rayonnement d'un piston plat a été photographié par OSTERHAMMEL : « L'image très compliquée d'interférences s'explique entièrement par la théorie de la diffraction d'YOUNG ».

Il est évident que le faisceau a un diagramme d'autant plus directif que la fréquence est élevée. Pour préciser l'idée du taux de focalisation il faut recourir à la théorie acoustique du piston vibrant.

On trouve ainsi une formule montrant que l'intensité est proportionnelle au carré de l'expression :

$$\frac{a}{\lambda} \left[\frac{J_1(x)}{x} \right]$$

dans laquelle $J_1(x)$ désigne la fonction de BESSEL d'ordre un et x l'expression :

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin \beta$$

Donc pratiquement et contrairement à la théorie on a intérêt à placer le fond de l'éprouvette le plus bas possible. Pour rendre le faisceau bien homogène il faudrait recourir à une optique inspirée des lentilles ultrasonores convergentes, mais consommatrices de puissance. Il faut en conclure à l'impossibilité de parler de l'intensité U.S. au centimètre carré et, *a fortiori* au millimètre carré, sans préciser la distance R à l'axe, car la puissance irradiée peut être au moins 10 fois plus forte sur l'axe que près de la paroi de l'éprouvette.

En conclusion, pour les réactions liquide-gaz on ne peut parler que d'une puissance globale irradiée dans un volume de 20 ou 40 cm³. Dans les réactions liquide-solide il est essentiel de définir la section de l'électrode située sur l'axe, ainsi que la pression de radiation apparente à laquelle elle est soumise : 1. par sa base ; 2. par sa surface latérale.

Enfin des recherches récentes de DOGNON (voir fin de la première partie) montrent que l'éprouvette vibre non seulement longitudinalement, mais aussi radialement, comme une cloche. De plus l'existence de plans nodaux nets est capitale pour les effets chimiques, elle domine le rôle de la fréquence (premier chapitre de la quatrième partie), à tel point que des sons audibles sont chimiquement actifs, à condition qu'existe un régime d'ondes stationnaires.

4. MÉTHODE ÉLECTROMÉCANIQUE DE DÉPOLYMÉRI- SATION DES MACROMOLÉCULES

Champs électriques polarisants (fig. 1).

Appareillage. — Deux champs de forces agissent simultanément :

1. Un champ U.S. vertical quasi stationnaire avec vecteurs vitesse et accélération dirigés verticalement, donc plans d'onde horizontaux. La puissance 25 watts appliquée à un volume de 15 cm³ et sur une section de 5 cm², s'est révélée un minimum au-dessous duquel la viscosité de la solution macromoléculaire ne subit plus de diminution.

2. Un champ électrique horizontal généralement, exceptionnellement vertical, sans qu'il en résulte d'ailleurs un changement appréciable du taux horaire de dépolymérisation. Ce champ de l'ordre du kilovolt par centimètre règne entre deux électrodes cylindriques de platine (fig. 1). Ce champ est dû à une tension électrique qui peut être alternative ou continue.

a) *Tension alternative.* Elle règne entre les extrémités du secondaire d'un transformateur à point milieu, le primaire étant alimenté par un potentiomètre de 55 ohms.

Valeur efficace maximum : 940 volts.

Amplitude maximum : 1.330 volts.

b) *Tension redressée* pendant une alternance sur deux, au moyen d'un thyatron à vapeur de mercure C.G.R. : Th 95 (1938), dont la grille de contrôle est reliée à l'anode à travers une résistance de trente mille ohms ; la grille écran étant reliée au pôle négatif d'une pile qui la polarise à — 3 volts par rapport à la cathode (à chauffage indirect). Une résistance de 100.000 ohms est insérée dans le circuit qui comprend les autres éléments suivants : un milliampèremètre et les électrodes de la figure 1 plongeant dans l'électrolyte.

Caractéristiques du Th 95 : chauffage 5 volts — 4,5 A.

Anode 1.000 volts et 1,5 A moyens ou 2,5 A en régime d'impulsions (400 ohms insérés).

c) *Tension redressée* pendant une demi-alternance : allumage de l'arc à la tension maximum 1.000 volts, la grille de contrôle étant polarisée à — 6 volts, à travers une résistance de 30.000 ohms, la grille écran étant toujours polarisée directement à — 3 volts.

d) *Tension continue* maintenue par un condensateur de 4 μ F connecté en dérivation entre les électrodes de platine.

e) *Impulsions de tension* de durée une alternance (10 millisecondes) et de période d'itération atteignant 4 secondes ; la grille de contrôle du Th 95 est alors polarisée à — 9 volts et reçoit des impulsions positives du circuit anodique d'un thyatron auxiliaire (Mazda 2.050), qui oscille par relaxation.

Caractéristiques du Th 2.050 : chauffage 6,3 volts — 0,6 A. 1. grille reliée à la cathode ; 2. grille « en l'air ». Anode 650 volts courant moyen 0,1 A, courants de pointe 1 A et 10 A pendant 0,1 seconde.

Montage. — Le Th 2.050 reçoit une tension continue de 500 volts maintenue par un condensateur de 2 μ F à travers une 1^{re} résistance de 200 ohms. Les oscillations de relaxation sont engendrées par le montage suivant : la grille écran est reliée directement à la cathode, la grille de commande restant « en l'air ». La tension de 500 volts est appliquée à un deuxième condensateur de 5 μ F. Dans le circuit d'anode est intercalée une résistance de 2.000 ohms, aux extrémités de laquelle naissent les impulsions de commande de la grille du Th 95. Sa grille écran étant polarisée directement à — 3 volts, sa grille de commande reçoit à travers 30.000 ohms les impulsions prises aux bornes de la résistance de 2.000 ohms, qui se superposent à une polarisation de — 9 volts.

CHAPITRE II

DOSAGE DE L'ÉNERGIE U.S.

1. LE PROBLÈME DU DOSAGE

Les vues théoriques de TRENDLENBURG sur la focalisation sont en deçà de la réalité, qui est plus compliquée. Toute étude quantitative sur les applications des U.S. est lourdement hypothéquée par l'énorme imprécision des déterminations de I ou de E . L'énergie globale définie dans un volume de quelques dizaines de centimètres cubes ne concorde pas, suivant qu'elle est définie par une méthode radiométrique, thermique ou chimique. Une exploration microscopique du champ radiant serait nécessaire. Un microcristal le permettrait. On l'effectue aussi avec un thermocouple.

Des phénomènes n'exigeant pas une précision élevée, tels que les effets chimiques d'oxydation ou les effets électrochimiques liquide-solide, ne peuvent être rattachés à la puissance que par une relation assez vague lorsque l'on cherche à définir le rôle réellement spécifique des U.S.

Il est cependant nécessaire de définir les ordres de grandeur des énergies mises en jeu par unités de surface ou de volume. Il semble plausible de garantir que les fluctuations ne dépassent pas 10 % d'une expérience à l'autre.

L'énergie indiquée par la suite, dans les applications chimiques, est définie thermiquement. Sauf indication c'est l'énergie maximum disponible, 25 watts, appliquée au contenu de l'éprouvette.

2. PRESSION DE RADIATION

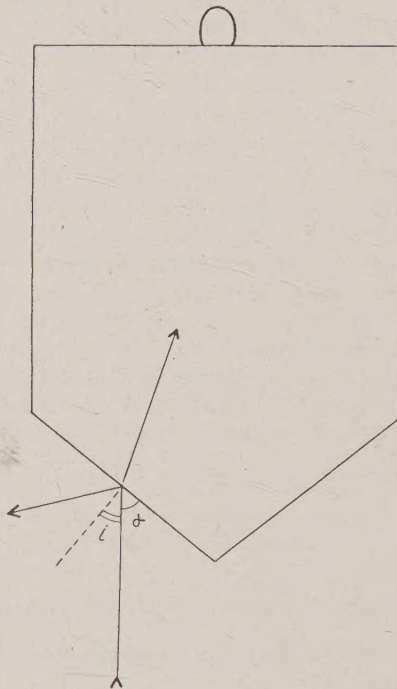
I. Appareillage.

Pour étalonner mon générateur j'ai suspendu à un plateau d'une balance (sensible au mg) une surface réfléchissante immergée dans le liquide traité. Ces essais sont antérieurs à la publication de FLO-RISSON⁽³⁴⁾, qui recourt à la pression exercée sur une bulle d'air.

Cette surface fut d'abord un cône de verre à bord épaissi, surmonté d'un anneau et percé au sommet d'un trou de 0,05 cm, alors que le diamètre du cône était de 2 cm. Cette forme conique devait permettre au cône de se centrer sur le faisceau U.S. Mais il se trouva que :

1. Le trou ne permettait pas l'évacuation de la bulle d'air qui s'y collait et y grossissait au fur et à mesure du dégazage.

2. La surface du cône étant mince, en dehors du bord, était perméable aux U.S. et n'arrêtait qu'une faible fraction de l'énergie incidente.



3. Le cône étant trop plat, il constituait, à certaines cotes, équidistantes de 0,75 mm ($\lambda = 1,5$ mm) un plan réflecteur d'ondes stationnaires. Cela enlevait toute fidélité aux mesures de ces variations de poids apparent qui pouvaient atteindre 50 mg d'écart. Cet inconvénient persista naturellement avec l'emploi d'un cylindre de laiton. Il fallut donc adopter un cylindre de « dural » ($\Phi = 1,8$ cm) terminé par un cône, dont le sommet se trouve à 4 mm de la base (soit un demi-angle au sommet α de 66°). La surface latérale du cône est $2,8$ cm². La section droite du cylindre ou sa surface de base est $2,55$ cm².

Donc la pression totale maximum $R = 560$ mg correspond à une pression de radiation $R/S = 220$ mg/cm².

II. Calcul de la pression de radiation.

La pression de radiation exerce sur une surface S (cm²) parfaitement absorbante une force pres-

sante totale R (dynes ou milligrammes), qui est la résultante d'une force tangentielle T et d'une force normale N . Qu'il s'agisse d'un faisceau ultra-sonore [LUCAS (⁵¹, ⁵²)] ou lumineux [BOUASSE (¹⁶)] tombant sur S , sous l'angle d'indidence i , T et N sont donnés par les formules suivantes, en fonction de la densité volumique d'énergie :

$$T = E S \sin i \cos i \quad N = E S \cos^2 i$$

Si le facteur de réflexion est r , ces expressions deviennent :

$$T' = E S (1 - r) \sin i \cos i$$

$$N' = E S (1 + r) \cos^2 i$$

Sous l'incidence normale et avec une réflexion totale :

$$T = 0 \quad N = 2 E S$$

Sous l'incidence $i = 60^\circ$, on trouve la formule de FLORISSON : $R = E S$, qui donne la force résultante R exercée sur une bulle d'air de réflexion quasi totale ($r = 0,998$).

Avec des valeurs quelconques de i et de r et en négligeant le rôle du rayonnement transmis par le cône, j'utilise la formule récente de LUCAS :

$$R = E S (1 + r \cos 2 i)$$

Cette formule fait intervenir l'angle d'incidence i sur la surface latérale du cône, dont la surface de base est S . Or i est complémentaire du demi-angle au sommet α , d'où :

$$R = E S (1 - r \cos 2 \alpha)$$

Pour $\alpha = \pi/2$ on retrouve $R = 2 E S$. Dans le cas de la figure 2, que je considère : $\alpha = 66^\circ$, $2 \alpha = 132^\circ$, $\cos 2 \alpha = -\sin 42^\circ = -0,669$. En prenant pour r la valeur du taux de réflexion de l'interface H_2O/Al [BERGMANN (p. 117)], soit $r = 0,72$, il vient :

$$R = 1,58 E S = 1,58 (J \text{ e. } S)$$

L'intensité ultrasonore J (watt/cm²) s'exprime donc en fonction de la pression de radiation R/S (mg/cm²) par la relation :

$$J = \frac{e R}{1,58 S} = \frac{1,5 \cdot 10^{15}}{1,48} \cdot \frac{R}{S} \cdot 10^{-7} = \frac{1}{100} \cdot \frac{R}{S}$$

D'où la valeur maximum de J correspondant à $R = 560$ mg, puisque $S = 2,25$ cm² :

$$J = 2,2 \text{ watts/cm}^2$$

Soit une intensité U.S. totale de 5,6 watts reçue par le cône immergé.

Le quartz a une surface de 7,05 cm², qui est 2,76 fois plus grande que celle du cylindre, d'où en négligeant les focalisations du faisceau, la radiation totale maximum émise par le quartz : 15,5 watts.

On en déduit le tableau I. Il révèle dans ses deux dernières colonnes des divergences entre les mesures radiométriques et thermiques, qui seront expliquées au paragraphe 4.

3. PUISSANCE CALORIFIQUE

On compare les quantités de chaleur Q dégagées, d'une part par les U.S., d'autre part par une résistance électrique, dans un même liquide visqueux tel que l'huile qui s'échauffe rapidement par ultrasonation. Je me suis contenté d'utiliser l'eau qui se refroidit assez lentement par conduction.

Il faut noter que la plus grande cause d'erreur réside non dans la technique calorimétrique mais dans son principe même : surtout dans les projecteurs médicaux à quartz collé, il y a un échauffement très net à 3 Mc/s : à cette fréquence il est possible de décomposer au contact du projecteur en aluminium le mélange $HgI_2 + H_2 O$ en $Hg + I_2$. Il suffit de déposer sur la membrane d'Al vibrante une goutte d'eau avec un cristal d'iodure mercurique pour

TABLEAU I

Etalonnage radiométrique et thermique à 1 Mc/s

Tension primaire (volts)	Intensité C.O. (mA)	Pression (mg)	R : puissance radiante totale en watts	Intensité totale en watts radiation émise par le quartz	Q : chaleur dégagée (watts)
60	44	560	5,60	15,5	25
55	40	490	4,90	13,2	
50	36	390	3,90	10,4	15,2
45	32	290	2,90	7,8	
40	27	207	2,07	5,6	9,7
35	22	156	1,56	3,6	
30	17	100	1,00	2,7	
20	15	90	0,90	2,4	2,65
10	5	50	0,50	1,4	

décomposer ce dernier. Cette expérience est impossible à 1 Mc/s.

Dans de telles conditions la méthode de compensation de RUMFORT, préconisée par BUSNEL et PICARD ⁽²⁰⁾ semble inutile.

J'ai observé, d'autre part, qu'un tel projecteur perd sa rigidité diélectrique si on n'empêche pas la température de la membrane de monter : il est nécessaire de faire circuler l'eau du réfrigérant pour empêcher l'éclatement d'étincelles capables de fêler le quartz.

En définitive l'échauffement de 200 cm³ de H₂O de θ à θ' en t minutes donne les relations :

$$W \text{ (watts)} = 4,18.200 \frac{\theta - \theta'}{60t} = 14 \frac{\theta - \theta'}{t}$$

D'où la 6^e colonne du tableau I du paragraphe 2.

4. COMPARAISON DES MÉTHODES THERMIQUES ET RADIOMÉTRIQUES

1. La méthode thermique tient compte de la puissance dissipée à l'intérieur du projecteur, au contact du quartz avec l'électrode haute tension. La réfrigération a pour but, moins d'effectuer des traitements chimiques à basse température, que d'empêcher l'échauffement du projecteur ; car cet échauffement entraîne des pertes diélectriques et même l'éclatement d'étincelles. Les mesures thermiques comportent donc une erreur par excès.

2. a) La méthode radiométrique comporte une erreur par excès, difficile à évaluer d'ailleurs, lorsqu'elle néglige la focalisation du faisceau U.S. en multipliant la force pressante mesurée par le rapport 2,76 des surfaces du quartz et du cylindre immergé.

b) Une erreur par défaut est due au fait que le cylindre est immergé non pas directement à l'intérieur du réfrigérant, mais à l'intérieur d'une éprouvette dont la paroi absorbe une fraction mal définie de l'énergie U.S. D'autant plus qu'il faut admettre en 1956 des vibrations radiales de l'éprouvette.

c) Enfin aux grandes puissances, au-delà de 20 watts, la position du cylindre n'est pas très stable.

Une divergence de 5 watts de part et d'autre d'une valeur exacte est assez plausible pour expliquer les valeurs maxima respectives : 15,5 watts radiants et 25 watts thermiques.

5. DOSAGE CHIMIQUE DE LA PUISSANCE A 1 Mc/s

TABLEAU II

n : cm³ d'hyposulfite millinormal.

I : milliardièmes d'atome gramme d'iode dégagés par seconde.

U. tension primaire	iode (mg)	n	$\sqrt{n}$	I	Iode en micro-atomes grammes par heure
60	43	12,4	3,52	3,45	12,4
58	42	11	3,32	3,06	11,0
54	38	8,6	2,93	2,40	8,65
50	35	7,7	2,64	1,95	7,02
45	31	5,7	2,39	1,58	5,70
40	26	3,6	1,90	1,00	3,60
35	22	2,4	1,54	0,67	2,41
30	18	1,2	1,10	0,33	1,19

Réaction. — Oxydation de I K.

On voit que I est encore une fonction quadratique de l'intensité HF et que $\sqrt{n}$ en est une fonction linéaire.

I de même que R et Q seraient des fonctions linéaires de la puissance radio-électrique du circuit oscillant u.i.

L'avantage de la mesure chimique est de permettre le dosage de la puissance effectivement appliquée dans l'éprouvette, ce que ne permet pas la méthode thermique.

6. ÉTALONNAGE DU GÉNÉRATEUR D'U.S. DE 1 Mc/s

A. Générateur H.F. (S.C.A.M. modèle B).

Les tableaux I et II montrent qu'il y a une relation linéaire entre la tension primaire (U) (du transform. H.T.) et l'intensité (i) anodique à la résonance. Donc l'impédance est constante au-dessus de 30 volts. On obtient donc des paraboles semblables pour les diverses fonctions quadratiques de la tension u , que sont la pression de radiation R , la chaleur dégagée Q , ou l'iode dégagé I .

Puisque la puissance radioélectrique W est proportionnelle à la tension U et à l'intensité, toute fonction R , Q , ou I est une fonction linéaire de i^2 , u^2 ou W .

B. Etalonnage du projecteur S.C.A.M.

La courbe d'étalonnage en fonction de R donne une parabole qui correspond aux valeurs maxima suivantes de u et de i :

$$u \text{ max} = 110 \text{ volts} \qquad i, \text{ max} = 35 \text{ mA}$$

Donc :

$$Q \text{ watts} = 25 \left(\frac{u}{110} \right)^2$$

Il faut noter que dans ce projecteur les deux faces du quartz sont libres, la face recevant la haute tension est immergée dans du pétrole. L'impédance d'environ 200.000 ohms est presque double de celle du projecteur suivant :

C. Projecteur « Ultrasonic » = tension U max. : 60 volts, i max = 44 mA.

a) Etalonnage thermique par H_2O :

$$Q \text{ watts} = 25 \left(\frac{i}{44} \right)^2 = 25 \left(\frac{u}{60} \right)^2$$

b) Pression de radiation :

$$S \text{ (mg/cm}^2\text{)} = 1,5 \left(\frac{i}{44} \right)^2$$

c) I' en micro-atomes grammes d'iode par seconde :

$$I' = 3.10^{-3} \left(\frac{i}{44} \right)^2$$

I'' en micro-grammes d'iode par seconde :

$$I'' = 35.10^{-3} \left(\frac{i}{44} \right)^2$$

CHAPITRE III

LA CAVITATION ULTRASONORE

1. LA CAVITATION ET SES EFFETS CHIMIQUES

L'ensemble des réactions chimiques suscitées par les U.S., déborde naturellement le cadre restreint de IK et des hauts polymères ; cependant toutes les réactions U.S. proviennent de vibrations de la matière sous un de ses trois états. Il semblerait qu'une explication des phénomènes doivent remonter des effets chimiques les plus simples, qui sont décrits aux chapitres suivants, jusqu'à la vibration du liquide qui subit la transformation. Mais on sait, en abordant ce chapitre, qu'il est plus exact de parler des transformations subies par le corps dissous, au sein du solvant et par son intermédiaire. Cette action du solvant est-elle mécanique, électrique, ou chimique ? Par exemple par formation de radicaux libres actifs selon HENGLEIN et PRUDHOMME, principalement. Dans l'état actuel de la littérature U.S., des arguments décisifs en faveur d'un mode d'action, à l'exclusion des deux autres, n'ont pas encore été publiés. C'est dire qu'il ya trois chemins possibles pour remonter de la chimie à la physique de la cavitation.

Une telle incertitude dans la recherche de la cause des effets chimiques, et dans l'estimation de l'intérêt chimique des U.S., oblige à tenter un exposé déductif des effets chimiques à partir des propriétés physiques des U.S.

Si l'on s'efforce de percer le mystère de la cavitation, sans parti pris en faveur des U.S., on verra se confirmer la thèse qui transparaît à chaque paragraphe des chapitres suivants, et qui conclut surtout la quatrième partie : la chimie des U.S. est celle des étincelles. La transformation d'énergie électrique du secteur en énergie électrique de haute fréquence puis en énergie mécanique, pour aboutir finalement à l'éclatement d'étincelles dans une cavité

au contenu mal défini, est une opération absurde au point de vue industriel au premier abord. Tel est le sens de l'argumentation développée tout au long de ce chapitre, qui était le dernier dans la rédaction de la soutenance, mais qui est devenu le deuxième après la réorganisation imposée par la publication séparée de la seule quatrième partie (en 1955), avant donc les trois premières (en 1956).

I. - PHYSIQUE DE LA CAVITATION

2. CAVITATION DE GAZ ET CAVITATION DE VAPEUR

La tendance est forte d'attribuer les effets chimiques des U.S. à une action mécanique directe ou sur les molécules du corps dissous qui s'entrechoqueraient selon SCHMID dans le cas de macromolécules se dépolymérisant, ou par suite d'« onde de choc » développant dans le solvant de hautes compressions (*) ou de fortes accélérations. Dans la quatrième partie, il est nettement souligné qu'il ne s'agit pas de systèmes homogènes, sur lesquels les U.S. exerceraient une action « spécifique ». Les réactions ne se produisent qu'en présence de gaz dissous ; même à faible dose leur action est indispensable (**) ne serait-elle que catalytique, afin de permettre la production d'étincelles. Enfin, il s'agit bien de gaz et non de vapeur du solvant (ou d'un corps dissous), c'est-à-dire que le gaz a un rôle actif (**) et la vapeur un rôle passif, comme on le verra.

(*) Ces compressions sont encore incapables de catalyser l'hydrogénation.

(**) Voir la note terminant cette première partie.

En effet il y a deux cavitations bien distinctes et par leurs effets mécaniques et chimiques et par les conditions dans lesquelles elles se produisent : la cavitation « de gaz » ou chimiquement active et la cavitation « de vapeur » selon la terminologie de DOGNON. J'y ajouterai non pas une cavitation « thermique » dans le domaine de hautes fréquences (3 Mc/s et au-delà), mais plutôt une cavitation « inexistante » (*).

En se référant à l'aptitude des U.S. à oxyder IK en fonction de la fréquence, ou à exercer des effets mécaniques d'érosion, on obtient le tableau de classification suivant :

décollent de sa surface, il se crée entre le métal et l'eau ambiante un vide qui ne contient guère que de la vapeur d'eau à basse pression. Lorsque l'eau retombe sur le métal elle le martèle et en arrache des fragments.

Cette érosion hydrodynamique qui produit des « effets de marteau d'eau » est signalée par EVANS⁽³¹⁾, comme un agent purement physique de destruction des canalisations qui s'ajoute à la corrosion chimique ou y supplée. EVANS pense que le principal dégât est dû à la destruction continue du film protecteur d'hydro-carbonate métallique. Donc EVANS admet que l'érosion est plutôt un des phéno-

TABLEAU I

Gamme de fréquences	Basse	Moyenne	Haute
Bande de fréquences	Dizaine de Kc/s	Centaine de Kc/s optimum 300 Kc/s	Mégacycles
	Cavitation		
Caractéristique hydrodynamique	« de vapeur »	« de gaz »	Pas de cavitation
Terminologie hydrodyn.	ou « vraie »	« pseudo-cavitation »	
Terminologie de FRENKEL.....	« dure »	« molle »	
Effets mécaniques sur les solides.	érosion maximum	faible érosion	effets thermiques intenses
Effets chimiques	inexistants	nets	infimes

En considérant les propriétés mécaniques comme la cause première des effets des U.S., cette classification montre qu'à fréquence croissante la rupture du liquide se fait de moins en moins brutalement puis, en haute fréquence, cet effet secondaire qu'est la cavitation disparaît, et la conversion d'énergie mécanique en chaleur se rapproche de plus en plus de la loi de JOULE :

$$W = 4,18.Q$$

A) Cavitation de vapeur.

3. CAVITATION DE VAPEUR

Cavitation de vapeur de DOGNON, ou « cavitation vraie » des hydrodynamiciens, ou « cavitation dure » de FRENKEL » (**).

1. *Erosion*. — Ce mode de cavitation s'est révélé par ses effets érosifs sur les hélices de navires, elle est d'autant plus érosive que l'eau est exempte d'air. Il doit s'agir de coups de béliers produits ainsi : lorsqu'une hélice tourne assez vite les filets d'eau

mènes d'interaction liquide-solide considérés dans la troisième partie. Enfin EVANS admet que l'érosion est due en partie à la vibration de bulles de vapeur situées dans des pores du métal et qui finissent par les faire éclater. A ce propos la résonance des bulles considérée au paragraphe 5 peut avoir de l'importance.

2. *Liquides tirés*. — Dans son Hydrostatique, BOUASSE⁽¹⁴⁾ rappelle que la première expérience de cavitation est due à BERTHELOT. « BERTHELOT remplit d'eau à 30° un tube capillaire à parois épaisses, formé à un bout, et terminé à l'autre par une pointe effilée. Il refroidit à 18°, ce qui fait rentrer un peu d'air par la pointe ouverte. Il ferme à la lampe, puis réchauffe un peu au-dessus de 30° : l'air se dissout et le tube se remplit complètement (alors que l'eau se dilate). Il refroidit de nouveau : l'eau ne se détache pas du tube qui reste plein. Mais au moindre choc, à température assez basse, à la moindre vibration, il se produit un bruit sec : le gaz dissous réapparaît ». Ces tractions qui peuvent atteindre 150 atmosphères peuvent expliquer les phénomènes de choc signalés plus haut. On voit ainsi que la vibration ultrasonore a la propriété de réaliser l'expérience de

(*) Voir la note terminant cette première partie.

(**) FRENKEL. *Acta physicochimica*, U.R.S.S., 1940, 12, 317.

BERTHELOT sans recourir au tube scellé. En se référant aux théories de l'homogénéité on peut dire que l'ultra-son rend hétérogène le système primitivement homogène : liquide-gaz dissous. Comme les U.S. très faibles ne peuvent pas accomplir cette transformation, l'existence d'un seuil d'énergie prouve que l'équilibre du système homogène est plutôt instable que métastable, car sa rupture exige un certain travail.

3. *Section d'une cavité.* — Admettons avec DOGNON (p. 77) que la création d'une fissure de $S \text{ cm}^2$ de section exige la fourniture du travail Wt pour vaincre la cohésion de l'eau :

$$Wt = 20 \sigma S = 150 S \text{ ergs}$$

Avec une puissance de 2 Watts/cm² à 1 Mc/s on en déduit l'équation :

$$Wt = \frac{W}{2 N} = 150 S$$

Donc :

$$S = \frac{W}{300 N} = \frac{2 \cdot 10^7}{3 \cdot 10^8} = 0,067 \text{ cm}^2 = 6,7 \text{ mm}^2$$

Une section de 6,7 mm² est évidemment trop forte. Il faut admettre que, d'une part, la fissuration rapide fait intervenir une cohésion dynamique et que, d'autre part elle se produit en un temps plus court qu'une demi période. Il serait vraisemblable de considérer la fraction de celle-ci égale au facteur $\frac{2b}{\lambda}$ de la formule de BIQUARD (10), de façon à trouver des sections de l'ordre du micron carré plutôt que du mm².

4. *Formule de Rayleigh(*)*. — En passant de l'hydrostatique à l'hydrodynamique ultra-sonore, on peut voir dans les extensions et compressions périodiques d'un liquide la cause de la formation, puis de la destruction des cavités par écrasement, ou par éclatement. Avant de disparaître, elles peuvent avoir vibré, avec une résonance plus ou moins aiguë, pendant un certain nombre de périodes. RAYLEIGH exprime par la formule suivante le rapport de pressions p/p_0 exercées respectivement à la distance 1,6 R du centre de la bulle et en son centre par suite de l'écrasement d'une bulle sphérique du rayon R_0 à la valeur R. :

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{4^{1,33}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3$$

Ce qui donne :

$$p = 1.260 p_0$$

pour :

$$R = R_0/20$$

5. *Question des « ondes de choc » U.S.* — Ces formules incitent à croire que les U.S. créent au sein

des liquides de fortes compressions, de l'ordre de la tonne par centimètre carré, en moins d'une microseconde (à 1 Mc/s). MARINESCO a même attribué la détonation d'explosifs, (voir deuxième partie), par ailleurs trop sensibles comme l'iodure d'azote, à des compressions dues à la distorsion de la vibration sinusoïdale propagée du quartz dans le liquide. Cette distorsion entraînerait une accumulation de matière analogue à celle qui se produit dans les ondes de choc aériennes des explosifs et propage l'onde de détonation, c'est-à-dire joue le rôle de détonateur. Quoique la question des explosifs soit réservée à la deuxième partie, je signale ici que mes expériences (71) ont montré l'inexistence ou l'inefficacité de telles ondes sur des explosifs modernes très sensibles.

D'autre part DOGNON (p. 80) signale « qu'une bulle n'agit sur une surface que si elle prend naissance à son contact » et que « les forces, toujours dirigées vers le centre, s'appliquent sur un point de la surface solide (érodée) ». On est tenté de penser aux effets destructeurs de la charge creuse. Ce serait une erreur. La charge creuse n'a pas sur les blindages d'acier l'effet d'une onde de choc sonore, elle n'agit que par focalisation d'un faisceau de projectiles microscopiques et solides. La force centrifuge détruit la focalisation et enlève toute efficacité à la charge, si on la tire avec une arme rayée (voir réf. 88).

Enfin les ondes de choc sont liées à une compression adiabatique d'un gaz, l'air généralement, alors que l'on ultrasonne l'eau qui cavite en raison même de sa quasi-incompressibilité.

Quant à la sonoluminescence elle a pour cause bien plutôt des décharges électriques, que les énormes compressions (10⁴ atm.) qui ont permis à MURAOUR et MICHEL-LEVY (57) d'exciter la luminescence de gaz rares, dans l'onde de choc d'explosifs brisants. Il se produisait alors une excitation de l'atome au sens de PARSHAD (voir deuxième partie).

4. LE PROBLÈME DES BULLES DE VAPEUR OU DE GAZ

1. *En basse fréquence*, donc en cavitation dite « de vapeur » il se produit deux sortes de bulles :

a) *Des bulles de vapeur* au voisinage de l'extrémité du barreau magnétostricteur qui est corrodée. On peut estimer qu'elles contiennent essentiellement de la vapeur pour les deux raisons suivantes :

D'une part, elles produisent un bruit strident, analogue à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. D'autre part, les photographies (à 20 Kc/s) que KORNFIELD et SOUVOROF (47) en ont données montrent qu'en vibrant, elles affectent la forme de conchoï-

(*) RAYLEIGH. *Philos. Magaz.*, 1917, 6, 34, 145.

dales de rosaces à quatre branches. Ces conchoïdales ressemblent étrangement à la figure que BOUASSE⁽¹³⁾ (Capillarité p. 284) dessine, pour les gouttes d'eau caléfiées sur une plaque chaude. On ne sait d'ailleurs pas si leurs propriétés érosives sont dues à leur vibration ou à leur éclatement.

b. *Des bulles de gaz*, au sein du liquide ultrasonné. Elles ont été photographiées par DEROUET⁽²⁴⁾ qui a montré que ce sont des bulles d'air quittant l'état dissous dans l'eau. Elles se dégagent lorsque l'amplitude de la dépression U.S. atteint la valeur de la pression qui correspond à leur concentration (loi de HENRY). DEROUET les a photographiées avec des U.S. de puissance bien inférieure à celle du magnétostricteur S.C.A.M., soit 0,7 atmosphère, c'est-à-dire en régime silencieux et aux fréquences 17,7 et 80,5 Kc/s. Les bulles naissent aux ventres de pression, y grossissent en s'accolant puis se dirigent vers les plans nodaux.

On remarquera que ces bulles de gaz, en dépit de leur vibration même à 80,5 Kc/s, fréquence approchant des 200 Kc/s chimiquement actifs pour BUSNEL, sont cependant inactives sur IK. Cela est probablement dû à la trop faible puissance (0,7 atmosphère) quand il en faudrait au moins 1 pour surmonter la pression atmosphérique et rompre le liquide. (Voir note finale de la première partie).

2. *En haute fréquence*, avec un faisceau U.S. ascendant on voit se former des bulles microscopiques qui dessinent des plans nodaux, dont l'équidistance correspond bien à la demi-longueur d'onde 0,75 mm. Ces plans disparaissent dès que l'on désaccorde le condensateur du générateur.

L'existence de ces bulles d'air est un phénomène corrélatif de la cavitation de gaz, caractérisée par son activité chimique. On considère généralement que cette activité est due à leur vibration à la résonance qui engendrerait des micro étincelles dans la cavité gaz-vapeur qu'elles limitent. Cette question va être étudiée.

B) Cavitation de gaz.

VIBRATION DES BULLES D'AIR

1. Formules donnant les fréquences de résonance.

Ces formules sont valables jusqu'alors aussi bien en basse qu'en haute fréquence. La plus connue est celle de SMITH⁽²⁴⁾ qui donne, comme les autres d'ailleurs, des relations plausibles entre la fréquence N et le rayon R₀ des bulles :

$$N_R = \frac{1}{2\pi R_0} \sqrt{\frac{3x}{\rho} \left(\gamma_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right)} \approx \frac{1}{2\pi R_0} \sqrt{\frac{3x\gamma_0}{\rho}} \quad (1)$$

avec :

$$x = \frac{C}{c} = 1,14$$

et σ = tension interfaciale air-eau. D'où le tableau II donnant R₀ en fonction de N, pour $p_0 = 10^6$ dynes/cm².

TABLEAU II

N(Kc/s)	100	300	500	1.000	2.000	3.000
R ₀ (μ)	33	11	6,6	3,3	1,6	1,1
Vol. (μ ³)	144.000	5.300	1.160	144	16,4	5,3

DEROUET a calculé de son côté une formule très voisine de celle de l'hydrodynamicien VAN ITERSEN⁽⁴¹⁾. Alors que SMITH néglige σ ce dernier lui attribue un rôle essentiel pour calculer le temps d'écrasement d'une bulle d'érosion des hélices :

$$t = 0,873 \sqrt{\frac{\rho R_0^3}{2g\sigma}} \quad N = 1,14 \sqrt{\frac{2g\sigma}{\rho R_0^3}} \quad (2)$$

Enfin MOELLER et SCHOCH⁽⁵⁶⁾ ont calculé un temps d'écrasement par la formule :

$$t = 0,915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{p_0}} \quad (3)$$

qui leur donne $t = 5 \mu s$, pour $R_0 = 0,010$ cm.

Si l'on porte sur un graphique $\log t$ en fonction de $\log R_0$, en prenant les formules 1, 2 ou 3 on obtient des points sensiblement alignés, malgré la divergence des hypothèses de calcul. Mais toutes donnent l'ordre de grandeur de la relation entre N et R.

2. Réciprocité entre bulles résonantes et U.S.

J'ai été amené à constater que la vibration ou l'éclatement de bulles pouvait engendrer des U.S. stables, par le montage suivant, qui devait me servir à déposer du CO₃Ca à l'intérieur d'une canalisation.

Un tube de verre de diamètre 1 cm, après une branche horizontale d'une trentaine de centimètre plonge dans le fond d'un ballon contenant CO₃Ca pulvérent. Le ballon est plein d'eau sur une hauteur d'environ 30 cm également. Il est nécessaire d'avoir une certaine hauteur d'eau.

Dès 70°-80°, lorsque le dégazage commence et bien avant la bruyante ébullition, les gaz dissous et les gaz adsorbés par le calcaire partent sous forme de bulles microscopiques. L'énergie qu'elles développent au moment de leur explosion est suffisante pour engendrer un ultra-son, de fréquence bien stable. On peut la calculer par l'équidistance des petits tas de carbonate qui se dessinent dans le tube horizontal, même encore à 2 m du ballon.

Leur équidistance de 3 mm correspond à $\lambda = 0,60$ cm et à $N = 250$ Kc/s.

Les formules de SMITH ou de VAN ITERSSEN donnent un diamètre de 48 microns pour ces bulles. La fréquence de l'U.S. semble conditionnée par la grandeur de la pression hydrostatique.

6. PUISSANCE NÉCESSAIRE AU DÉGAZAGE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

A. DOGNON et Y. SIMONOT ⁽²⁶⁾ ont déterminé le seuil de cavitation, à diverses températures, par la mesure de l'énergie U.S. nécessaire à l'apparition de bulles de gaz : air ou CO₂.

a) Air. — Si la température passe de 35° à 10° la tension du quartz passe de 60 à 120, double donc alors que la puissance quadruple. De son côté la solubilité s'est accrue dans le rapport 1,60 en passant de 14 à 22,5. Cela revient à dire que la puissance W est reliée à la solubilité s par une formule telle que :

$$W = K s^3$$

b) CO₂. — La figure dessinée par les auteurs montre que W décroît presque proportionnellement à la solubilité. Pour 30° et pour 60° les tensions du quartz sont dans le rapport 1,62 de 170 à 105 et les puissances dans le rapport 2,62. Alors que les solubilités sont dans le rapport 2,18 de 0,126 à 0,058. D'où :

$$W' = K' s'$$

Dans les cas de l'air et de CO₂ l'énergie U.S. se montre inférieure à l'énergie thermique pour dégazer un liquide. En admettant que l'énergie U.S. se divise en énergie thermique et en énergie de cavitation dégazante, cette dernière s'avère plus inefficace que si la fraction d'énergie U.S. dont elle est issue avait été transformée en chaleur.

Si les U.S. sont un instrument de dégazage de mauvais rendement, il n'est pas étonnant que leur rendement baisse encore lorsqu'il s'agit de transformer chimiquement des effets corrélatifs de ce dégazage, c'est-à-dire lorsque l'on passe de la physique à la chimie de la cavitation.

Ces considérations imposent la distinction entre un effet instantané de la rupture d'une couche liquide tel l'arc électrique, et le résultat de l'intégration du dégazage sur un grand nombre de périodes qui produit des bulles visibles.

Ce raisonnement évoque celui de DOGNON (p. 77) sur la puissance U.S. nécessaire à la rupture de la cohésion du liquide, je l'appliquerai au calcul de la section d'une bulle.

C. Genèse des micro-étincelles.

7. THÉORIE DE POLOTZKI ⁽⁶⁰⁾

L'article de cet auteur sur les « actions chimiques de la cavitation » m'a inspiré la recherche d'effets chimiques de la cavitation de vapeur. En effet POLOTZKI n'adopte pas la classification tranchée du tableau I, il admet la coexistence, si ce n'est la collaboration des deux cavitations :

cavitation de vapeur du solvant ;

cavitation des gaz dissous dans le solvant.

Selon POLOTZKI, le passage d'oscillations acoustiques intenses à travers un liquide produit une rupture de sa continuité, avec formation de cavitation. Les espaces creux se remplissent ensuite de liquide vaporisé et aussi de gaz diffusés, dissous dans le liquide, et le liquide se transforme en un système à deux phases. Avec les liquides qui contiennent une quantité suffisante de gaz dissous, la naissance de la cavitation s'accompagne toujours d'un dégazage partiel. La formation de la cavitation se produit rapidement dans les liquides volatils (*). Un gaz dissous, quel que soit sa nature, mais à une faible concentration aide la formation de la cavitation : c'est un « amollisseur d'espace ». A de trop fortes doses il exerce une action tampon : la cavitation est amoindrie.

8. CRITIQUE DES THÈSES DE L'HOMOGÉNÉITÉ

1. Thèse du rôle « amollisseur » du gaz.

a. POLOTZKI ⁽⁶⁰⁾ dit littéralement que le gaz « ameublît » l'espace.

Le liquide contenant du gaz en dissolution perd sa cohésion, c'est également l'idée de la « cavitation molle » de FRENKEL. Pour ces deux auteurs le liquide est rendu par le gaz plus sensible aux U.S.

b) RUST ⁽⁷⁹⁾ s'inspire des vues de LANGMUIR qui considère l'eau comme une macromolécule fragile, et même l'océan comme une immense macromolécule. RUST attribue aux U.S. la rupture de liaisons fragiles, le gaz ayant diminué par son immixtion les forces de cohésion. Plus nettement que les auteurs russes, RUST admet que les U.S. sont capables d'exercer une action sur un système homogène.

(*) PRUDHOMME ⁽⁶⁸⁾ a ramené l'efficacité chimique en présence d'éther en exerçant une compression de l'atmosphère surmontant la solution. Il pense donc comme POLOTZKI qu'un grossissement trop rapide des bulles leur enlève leur efficacité oxydante. Elles doivent vibrer au moins une milliseconde pour être chimiquement actives (fin de la première partie).

Ainsi RUST explique l'oxydation de $C Cl_4$, un peu soluble dans H_2O d'après REX ⁽⁷⁵⁾, par le fait qu'il s'agit non d'une réaction hétérogène conduisant à une émulsion, mais d'une réaction homogène, dont le mécanisme serait le suivant : la dissolution de $C Cl_4$ dans H_2O est pour RUST analogue à celle de l'air dans l'eau pour POLOTZKI ⁽⁶⁰⁾. RUST considère les molécules de $C Cl_4$ comme formant des agrégats à « liaisons lâches » (lose gebundene Aggregate). D'une taille suffisante ces agrégats peuvent se rompre par résonance. Mais il faut remarquer qu'à 1 Mc/s dans H_2O , $\lambda = 1.500 \mu = 15.10^6 \text{ \AA}$. La macromolécule comprendrait une chaîne d'une vingtaine de millions d'atomes.

c) PRUDHOMME ⁽⁶⁸⁾ attribue la naissance de charges électriques à la rupture de l'eau considérée comme un quasi-cristal. Il rappelle la production de charges par rupture d'un morceau de sucre. Une telle rupture ne fait pas intervenir le rôle amollisseur d'un gaz dissous : elle est d'autant plus brutale (ayant exigé des tractions élevées) que l'eau est exempte de gaz dissous, car des traces de gaz amorcent la rupture.

On ne connaît d'ailleurs pas actuellement de relation entre l'énergie U.S. seuil de cavitation chimiquement active et la teneur en traces de gaz dissous.

2. Thèse de l'hétérogénéité liquide-gaz.

La théorie de POLOTZKI avait l'intérêt de ne pas opposer les deux modes de cavitation, qui coexistent certainement dans une gamme de transition située vers la centaine de Kilocycles. Mais une confusion excessive des 2 cavitations conduit à la thèse de l'homogénéité contredite par l'expérience à ce jour. Je vais donc essayer d'expliquer la genèse des étincelles par des interactions du liquide avec un gaz, qui peut être un mélange en proportions quelconques de vapeur du solvant et d'un gaz dissous.

Dans les deux cavitations l'étincelle est l'agent chimique, mais en cavitation de vapeur il faut imposer une tension électrique permettant la décharge dans la vapeur raréfiée, alors qu'en cavitation de gaz ce dernier joue le rôle électromoteur dévolu à la tension dans le 1^{er} cas. Pour moi, une thèse plausible est celle de la similitude des aptitudes des deux cavitations à permettre aux étincelles d'exercer leurs effets, mais la cavitation de gaz a la propriété, au demeurant très faible, de fabriquer elle-même les tensions d'éclatement.

Note additionnelle au paragraphe 8 : Démon de Maxwell.

La théorie de FRENKEL revient à admettre la sélection des charges positives et négatives par une sorte de « démon de MAXWELL » des thermodynamiciens. Quelque peu vraisemblable qu'apparaisse une telle sélection, un argument en la faveur d'une

telle hypothèse se trouve dans des expériences de DARMOIS ⁽²³⁾ qui reviennent à l'actualité.

Le chlorhydrate d'une base optiquement inactive par compensation est précipité par une base inactive en donnant une base un peu active : lévo ou dextrogyre. En recommençant l'opération plusieurs fois l'activité conserve son signe mais augmente en valeur absolue.

La sensibilité extraordinaire aux U.S. de l'hétérocycle pyridique, dont les organiciens connaissent bien la sensibilité aux facteurs ordinaires, s'explique peut-être par la sélection ultrasonore de certains états mésomères.

9. LE ROLE ÉLECTROMOTEUR DE LA CAVITATION DE GAZ

A un mégacycle une solution de IK parfaitement dégazée par une longue ébullition et maintenue à l'abri de l'air ne dégage pas d'iode. Cela n'empêche pas les U.S. de produire des cavités lenticulaires par arrachement des couches liquides, comme ils le font dans la pyridine pure. Il ne se produit alors qu'une cavitation de vapeur d'eau ou de pyridine.

Au dernier chapitre, je montrerai que cette cavitation devient chimiquement active si on lui fournit la tension électrique nécessaire à l'éclatement d'étincelles dans la vapeur.

Dynamique du gaz. Si la cavitation, exempte de champ électrique extérieur, ne devient active que par dissolution d'un gaz convenable, pour devenir cavitation « de vapeur et de gaz », ou plus simplement « de gaz », c'est que ce dernier a une fonction électromotrice. Et encore cette fonction ne se manifeste-t-elle que si le gaz n'est pas trop soluble ou trop compressible.

S'il est trop soluble (NH_3), il diffuse trop vite vers la solution lorsque la bulle se comprime et n'a guère tendance à diffuser vers elle lorsqu'elle se dilate. Trop compressible (CO_2), le volume restreint d'une bulle lui suffit, sans qu'il cherche à se répandre dans le liquide.

Genèse des tensions électriques. Je commencerai par rejeter deux hypothèses qui n'attribuent aux gaz aucun rôle électromoteur. La première attribue aux U.S. la création de tensions par un effet réciproque de l'électrostriction. Je n'ai pas pu mettre de telles tensions en évidence dans des liquides isolants ou conducteurs. La deuxième hypothèse est celle de FRENKEL. Il admet que la décharge éclate au moment où les fluctuations de l'inégalité des répartitions des charges positives et négatives, sur les deux faces de la cavité lenticulaire, amènent une des faces à être positive par rapport à l'autre (voir note du paragraphe 8).

La production de charges électriques par frottement du gaz sur le liquide est bien plus plausible,

si on la considère comme un phénomène électro-capillaire très analogue à ceux qui ont été étudiés par plusieurs auteurs depuis une cinquantaine d'années :

Pour RIETY (⁷⁷), l'effet est analogue à l'effet électrocapillaire de LIPPMANN, que l'on retrouve dans le polarographe moderne à goutte de mercure.

REY (⁷⁶) a étudié l'électrisation de l'air au voisinage des chutes d'eau et L. BLOCH (¹¹), l'ionisation de l'air par barbotage dans un liquide.

Enfin sur les installations de vide on peut observer l'illumination du néon lorsqu'une ampoule de ce gaz se vide par un tube capillaire. Ceci rappelle les rôles de He et de A trouvés par les ultra-acousticiens. Mais aucune des explications précédentes n'est satisfaisante pour la raison suivante, qui est une « raison de symétrie ». La figure 1 montre que

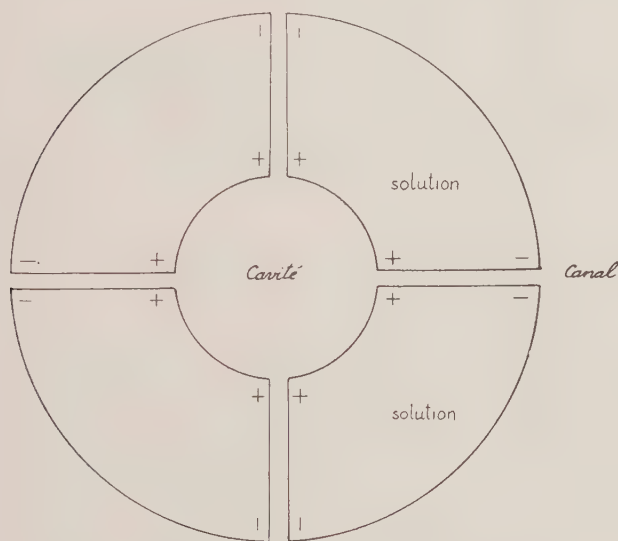


Fig. 1. — Tensions engendrées par frottement du gaz sur le liquide.

ces f.e.m. de frottement sont créées le long du canal par lequel le gaz s'écoule de la solution, et dans la solution, vers la cavité dont l'atmosphère s'enrichit. Mais la surface de la cavité se tapisse de charges qui sont toutes du même signe, elle est positive (par exemple) par rapport à une sphère concentrique de liquide ; mais l'éclatement d'une décharge dans la cavité exige une dyssymétrie de la répartition des charges, que FRENKEL admettait.

Ces considérations me conduisent à proposer comme explication plausible, dans l'état actuel de nos connaissances, une théorie ballo-électrique.

10. THÉORIE BALLO-ÉLECTRIQUE

1. *L'effet ballo-électrique.* — La projection de gouttes d'un liquide dans l'air contre une électrode, charge celle-ci avec un certain signe, parce que les gouttes s'électrisent par frottement sur l'air. Ce phénomène apparenté aux précédents est signalé par REIS (⁶⁹). Il le considère comme apparenté aux phénomènes électrocinétiques, rattachés au potentiel ζ , rencontré dans la troisième partie (chap. VII).

H₂O est positive par rapport à l'air. COEHN et MOZER ont constaté un phénomène analogue lors de l'éclatement de bulles de gaz dans un liquide, ce qui est le cas de la cavitation de gaz. « L'effet ballo-électrique », dit REIS, n'apparaît qu'en présence d'une force tangentielle suffisamment élevée pour atomiser le liquide, c'est-à-dire qu'il n'est pas observable si un liquide frotte sur un gaz, ou si une surface liquide disparaît sans qu'il y ait atomisation (par pulvérisateur). Il est donc probable que le phénomène dépend de la destruction de la double couche... il est donc comparable au potentiel d'écoulement. D'après CHRISTIANSEN la nature des substances dissoutes dans l'eau détermine le signe et l'intensité de la charge des gouttes :

Charge positive : alcools, acides gras ; très positive : alcool.

Charge négative : aniline, quinine ; très négative : acides chloracétiques.

Ces porteurs de charges ont des dimensions déterminées par LENARD et ASELMANN. Les charges négatives (solution de NaCl dans H₂O) ont des dimensions de l'ordre moléculaire. Les charges positives contenant des ions Na ont de 70 à 150 Angstroms. Enfin les alcaloïdes sont très actifs).

En 1949, ARABADJI (¹) a trouvé que l'électrisation des liquides pulvérisés varie avec les facteurs suivants : polarité du liquide, P_H , nature du gaz dissous, qui influent sur la constante diélectrique des gouttes dans la pellicule superficielle. Ces facteurs rappellent ceux qui influent sur l'oxydation de IK.

2. *Application à la cavitation de gaz.* — S'il n'y a pas concordance complète entre celle-ci et la ballo-électricité, en particulier dans le cas des alcools qui sont des inhibiteurs, ce phénomène a le mérite d'expliquer la possibilité d'une décharge à l'intérieur d'une cavité, suivant le schéma de la figure 2.

Soit une bulle d'air résonnant à 1 Mc/s, elle a un diamètre de 6,6 μ au maximum. Dans sa phase d'expansion l'air diffuse à travers des canaux, qu'il se fraye dans l'eau, vers la cavité. L'orifice du canal est bouché par quelques molécules d'eau ; elles sont projetées en une gouttelette positive, par rapport à l'air, qui remplit le canal et occupe

son embouchure. Donc une tension électrique existe entre la paroi de la cavité et les gouttes qu'elle contient, une décharge peut y éclater.

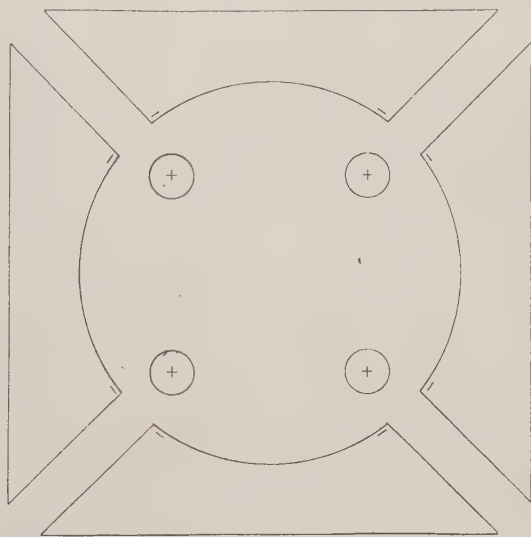


Fig. 2. — Création de charges par effet ballo-électrique.

La fréquence optimum de 300 Kc/s s'explique par un compromis entre deux conditions contradictoires. La fréquence ne doit pas être trop élevée pour que l'air ait le temps de diffuser pendant la

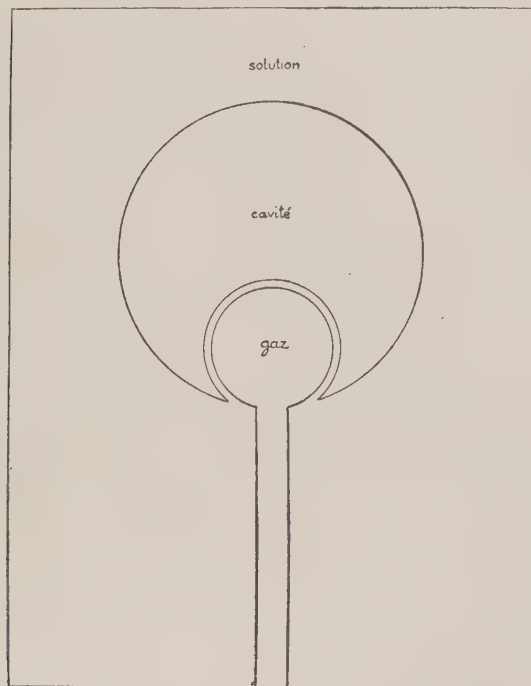


Fig. 3. — Formation d'une gouttelette à l'intérieur d'une cavité, par cavitation de vapeur ou de gaz.

phase d'expansion. D'autre part, il faut que cette phase soit assez brève pour que l'atmosphère soit suffisamment raréfiée, et surtout pour que des gouttes soient projetées après crevaisson de la paroi de la bulle (fig. 3).

La bulle d'air à paroi d'eau est une sphère de rayon r , qui se détache comme une bulle de savon sous l'influence de la pression lorsqu'elle excède la valeur :

$$p = 2 \pi r \sigma \text{ avec } \sigma = 70 \text{ dynes/cm.}$$

II. - PRINCIPES DE L'ÉLECTROCHIMIE DES ÉTINCELLES.

11. SCHÉMAS DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES

A) Cavitation de gaz.

a. Production de l'étincelle.

	Solvant	U.S.	atmosph. (vap. solv. (—) {gaz. (+)
1 ^{er} stade	solide } dissous		
	gaz	solution	→ cavité {gouttes solut. (+)

2^e stade atm. (—) + goutte (+) → étincelle.

B) Cavitation de vapeur sous tension E.

a) Production de l'étincelle.

1 ^{er} stade	Solvant solide dissous	U.S.	solution → cavité : vapeur
2 ^e stade	vapeur + E		

b) Eclatement de l'étincelle dans l'atmosphère d'une bulle.

L'éclatement d'une étincelle exige la présence d'une atmosphère ionisée, donc le mélange de vapeur avec plus ou moins de gaz (cas A ou B) doit contenir en plus du solvant des ions du corps dissous.

D'autre part, l'étincelle transforme plutôt le corps dissous que le solvant (dépolymérisations), ses deux extrémités doivent donc relier, à travers une couche de solvant, des molécules dissoutes et situées à l'intérieur de ce dernier (fig. 4 et 5). Dans la figure 4 on notera que les molécules dissoutes se trouvent aussi bien à l'intérieur de la solution qu'à l'intérieur de la pellicule des gouttelettes.

Ne faisant plus de distinction d'après la nature de l'électromoteur, il s'agit d'expliquer maintenant la chimie des micro-étincelles.

En faisant abstraction du rôle générateur éventuel du solvant, ce dernier est-il un maillon de la chaîne des réactions de transformation du corps dissous ?

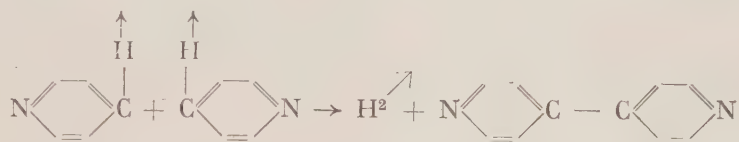
12. SCHÉMA DE L'ÉLECTROCHIMIE DES ÉTINCELLES

La formation d'une bulle de gaz dissous, ayant pour paroi la solution s'accompagne de la création de charges par effet ballo-électrique. Lorsque la décharge éclate dans l'atmosphère de la cavité, la figure 4 montre que l'arc effectue une électrolyse de la solution.

Application.

1. La décomposition de IK s'explique sans radicaux libres, ni ozone, et même sans effet photo-électrique. L'étincelle peut agir directement sans réactions secondaires de la solution ou de l'atmosphère : gaz + vapeur.

2. La pyrogénéation de la pyridine pure sous l'effet du traitement (U.S. + E), s'explique par une décharge dans la vapeur de pyridine suivant un schéma analogue à celui du cyclohexane (voir chap. IX, quatrième partie) :



Ensuite ce γ - γ dipyridyle peut fixer des radicaux pyridiques sur les carbones α et β , c'est-à-dire s'enrichir en carbone et s'appauvrir en hydrogène pour donner des goudrons noirâtres, que l'on obtient en solution aqueuse sous l'effet des U.S. seuls.

3. La dépolymérisation de macromolécules aboutit assez curieusement à des degrés encore élevés de polymérisation. Les solutions toluéniques de divers polystyrènes traitées par SCHMID à 284 Kc/s et 200 W/38 cm² sont toutes arrivées au même stade final, correspondant au poids moléculaire limite de 30.000. Donc la chaîne se compose environ de 2.000 atomes de carbone, d'une longueur totale approximative de 2.000 Å ou 0,20 μ .

Comment une étincelle peut-elle produire une dépolymérisation qui s'arrête à ce stade ? Et pourquoi une dépolymérisation au lieu de la synthèse à laquelle la pyridine donne lieu ? C'est probablement dû à une différence de degré d'excitation des carbones due aux conditions thermiques ou électriques de l'étincelle. Si l'on considère que les dépolymérisations sont notables et rapides avec des solutions à 1 % de polystyrène ou de plexiglas,

l'efficacité de ces réactions doit être due à la grande probabilité qu'a une étincelle d'atteindre un atome d'une longue chaîne, à travers les molécules du solvant. La limite de 30.000 correspondant à 0,20 μ

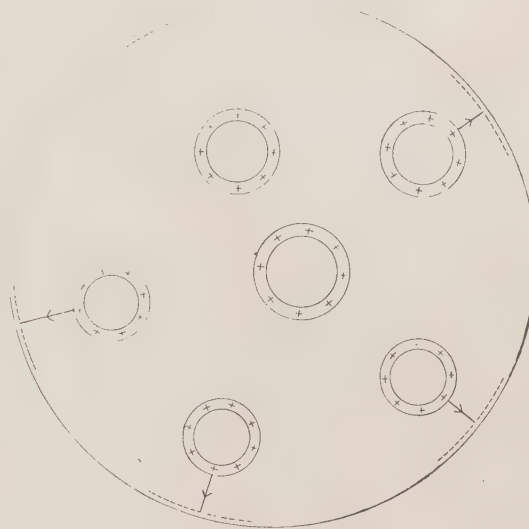


Fig. 4.

s'accorderait avec l'hypothèse qui fait éclater l'étincelle entre la cavité et une goutte de solution : La dépolymérisation se ferait sur la pellicule de la bulle (fig. 4), dont la circonférence aurait une longueur de 0,20 μ . L'arc atteindrait les macromolécules de cette couche mince plus facilement que celles de la solution qui entoure la cavité, car elles ont plus de chances de se trouver près de l'interface solution-atmosphère de décharge.

Il est compréhensible que la vitesse de dépolymérisation du plexiglas soit une fonction croissante de la tension électrique. Lorsque E double la constante de vitesse K est multipliée, par 1,72.

Mais le degré final de dépolymérisation lui-même est d'autant plus élevé que E elle-même est élevée.

$$\text{Pour } E_1 = 1.600 \text{ V} \quad B_1 = \frac{\theta_0 - \Theta_1}{\theta_0} = 88 \%,$$

alors que :

$$\text{Pour } E_2 = 800 \text{ V}, \quad B_2 = \frac{\theta_0 - \Theta_2}{\theta_0} = 67,5 \% \text{ seulement.}$$

Cela revient à dire que la longueur limite des résidus de macromolécule est une fonction décroissante de la tension de l'arc.

On peut l'expliquer en admettant (fig. 5), que l'arc éclatant entre deux molécules, se compose de plusieurs arcs éclatant entre des atomes d'autant plus nombreux que la tension est élevée.

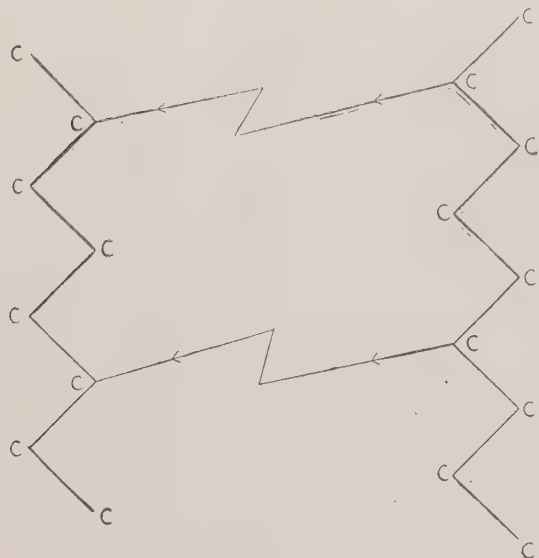


Fig. 5. — Schéma de dépolymérisation d'une macromolécule par une décharge d'arc.

13. HYPOTHÈSES SUR LES EFFETS SECONDAIRES DE L'ÉTINCELLE ET CONCLUSION

a) L'hypothèse d'une ozonolyse, évoquée au paragraphe 10 attribue un rôle à l'oxygène dissous dans l'oxydation de IK.

b) L'hypothèse des radicaux libres OH, formulée par GRABAR et PRUDHOMME pour expliquer cette oxydation, est rappelée à propos de la transformation de la pyridine mélangée à l'eau. Cette hypothèse attribue un rôle au solvant. D'ailleurs la formation de O_3 ou de OH peut être un effet photo-électrique de l'étincelle.

Les expériences du chapitre IX révèlent l'activité chimique d'étincelles, sans qu'intervienne un gaz dissous, tout au plus la vapeur de la solution comme simple conducteur de courant.

Je pense que pour juger de l'intérêt chimique des U.S. il est préférable de faire porter l'effort de recherche non sur le mécanisme chimique difficile à débrouiller, mais sur le mécanisme physique de la production des étincelles indispensables.

Une hypothèse tout aussi plausible que les hypothèses a et b serait la suivante :

c) Les étincelles agissent directement par une électrolyse compliquée, en régime d'arc, entre les

gouttelettes et la cavité de la figure 4. Le corps dissous subit la transformation principale au cours de cette décharge. En solution pyridique il ne peut pas être question de radicaux analogues à OH. En effet, une solution pyridine de $Hg I_2$ s'électrolyse aussi bien qu'une solution aqueuse de $Hg Cl_2$. L'azote devient pentavalent pour dissoudre $Hg I_2$, qui s'électrolyse en ions I^- et Hg^{++} , sans que l'hétéro-cycle pyridique subisse une coupure en deux ions analogues à H^+ et OH^- .

Note sur l'efficacité chimique des sons audibles

Fin 1955, j'ai eu connaissance des travaux d'ARNIM HENGLEIN sur des ondes sonores continues ou modulées par impulsions ⁽¹⁾. Il en résulte que l'efficacité chimique, telle que l'oxydation de IK, est due essentiellement à la vibration de bulles gazeuses dans les plans nodaux d'un système d'ondes stationnaires. Peu importe la longueur d'onde pourvu que ces plans existent et soient bien définis. La fréquence 10 Kc/s est efficace, à condition que la durée des impulsions soit d'au moins une milliseconde. Ces résultats concordent avec ceux de RUST ⁽²⁾ sur la modulation par impulsions, qui avaient localisé le siège des effets chimiques, dans des bulles gazeuses pulsantes. D'autre part, HENGLEIN ⁽³⁾ a appliqué la modulation par impulsions au traitement des hauts polymères. Il a étudié également en régime continu leur formation et leur dégradation ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾. Il soutient la thèse des radicaux libres ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. De plus HENGLEIN ⁽⁷⁾ a étudié l'influence des substances organiques sur les effets chimiques des U.S. : l'oxydation de IK est inhibée par le méthanol et l'acétone qui capteraient les radicaux libres oxydables, libérés de H_2O par les U.S.

L'exploration du domaine audible ou la modulation par impulsions sont à rapprocher des résultats publiés par DOGNON et Y. SIMONOT ⁽⁸⁾, qui établissent l'influence des conditions d'ultrasonation dans une éprouvette, sur le rendement chimique ou cytolytique. L'influence décisive des ondes stationnaires est signalée à la figure 1 p. 487, celle des bulles à la p. 488, 1^{re} colonne, etc... En définitive ce dernier article corrobore celui de HENGLEIN ⁽¹⁾ et il dissuade de chercher de nouveaux effets chimiques à des fréquences très élevées, supérieures au mégacycle, et difficiles à produire. En 1956, il faut considérer les effets chimiques des U.S., comme une conséquence de l'aéro-hydrodynamique des solutions et même des suspensions.

L'inefficacité chimique d'une fréquence aussi élevée que trois mégacycles s'explique par une mauvaise définition des plans nodaux trop voisins.

DEUXIÈME PARTIE

SYSTEMES HOMOGENES

CHAPITRE IV

Problème de la spécificité des effets des U.S.

1. TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES

La transposition de la benzazide en isocyanate de phényle, avec dégagement d'azote, trouvée par PORTER, dans le benzène est interprétée par LLI-BOUTRY ⁽⁴⁹⁾ comme une conséquence de la seule action dégazante des U.S. ⁽²⁴⁾ ; à ce propos les organiciens savent qu'une agitation peut accélérer les réactions qui donnent lieu à un dégagement de gaz.

WAGNER ⁽³⁷⁾ a trouvé des modifications allotropiques de l'arsenic et de l'antimoine purs.

Mais ces phénomènes comme l'amorçage de multiples centres de cristallisation sont peut être dus à ce que les U.S. mettent fin à un état métastable ; la rupture d'un tel équilibre n'exigeant qu'une faible énergie.

2. PROBLÈME DE LA DÉTONATION D'EXPLOSIFS

JARRY ⁽⁴²⁾ ayant trouvé que des ultrasons intenses peuvent se produire à bord des navires, leur a attribué la détonation de cargaisons de nitrate d'ammonium, lors de catastrophes telles que celles qui ravagèrent les ports de Brest et de Kansas City. Le Service des Poudres ayant demandé son opinion sur cette hypothèse à H. MURAOUR ⁽⁵⁷⁾, qui avait déjà fait de vains essais avec MARINESCO ⁽⁵³⁾, j'ai repris sur sa demande ses essais avec des explosifs modernes plus sensibles tels que le triazoture de tricyclocyanogène, le fulminate de mercure, le perchlorate de diazo de méthanitriline, l'azoture de plomb, la nitroglycérine, l'hexaméthylène triperoxydiamine azoture ; avec du picrate de plomb, d'ammonium, du nitrate d'ammonium, et enfin de la dynamite gomme contenant des inclusions de bulles d'air d'un diamètre voisin de 0,020 cm.

Chacun de ces explosifs a été placé pendant vingt minutes dans un tube à essais, dont le fond se trouvait dans le geyser concentré par le miroir concave focalisateur du faisceau émis par le projecteur médical S.C.A.M. Chaque explosif a été soumis à deux expériences : 1. sec et pur ; 2. dispersé dans l'eau, dans les conditions qui permettent les effets

chimiques attribués à des ondes de choc ou à des micro-étincelles.

J'ai trouvé qu'aucun explosif ne détonait dans ces conditions, ce qui concorde avec les résultats négatifs des essais de détonation que MURAOUR avait tentés avec MARINESCO puis avec LANGEVIN sur les corps suivants : fulminate de Hg, perchlorate de diazo, azoture de Pb et nitroglycérine.

Les seuls explosifs qui avaient alors détoné étaient ceux qui sont sensibles au moindre choc, tel que le triiodure d'azote et le fulminate d'argent ou le chlorure d'azote, que signale MARINESCO ⁽⁵³⁾.

On pourrait conclure de ces expériences négatives à l'inexistence ou du moins à l'inefficacité des ondes de choc liées à la cavitation U.S. Comme un exposé récent de PRUDHOMME ⁽⁶⁸⁾ donne des arguments en faveur de leurs effets dépolymérisants, il faudrait plutôt conclure à leur inefficacité sur les explosifs dans les conditions d'essais, qui n'ont pas été étendus à la basse fréquence sauf pour la nitroglycérine avec inclusions de bulles d'air ⁽⁷¹⁾, p. 337, mais sont restés négatifs.

Il est possible que la décomposition explosive d'une certaine quantité de molécules explosives, exige une densité critique d'énergie de l'onde de choc. Cette explication plausible est suggérée par un article récent de MURAOUR ⁽⁵⁸⁾ qui a fait soumettre vainement des explosifs à un flux de neutrons.

Question de la résonance.

Cependant il faut préciser qu'il n'est pas impossible que des bulles d'air entrent en résonance, à certaines fréquences produites fortuitement sur un navire et ne finissent par échauffer dangereusement l'explosif, dans lequel elles sont incluses. Je n'ai pu expérimenter qu'à la fréquence fixe de 1 Mc/s. Antérieurement MURAOUR et MARINESCO ⁽⁵³⁾ ne disposaient aussi que de fréquences fixes. La technique ultra-sonore moderne recourant à des céramiques quasi-apériodiques telles que les titanates de baryum, peut produire des U.S. de fréquence continûment variable et mettre en résonance un

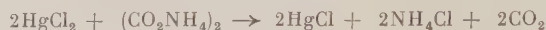
corps de paramètres vibratoires donnés (pour une bulle : diamètre, élasticité). Alors l'expérience vérifierait peut être les hypothèses de JARRY sur la détonation, comme je l'ai proposé pour une dynamite gomme contenant des bulles d'air mais sans pouvoir l'expérimenter. Des phénomènes de résonance physiologique ont été effectivement mis en évidence par BUGARD ⁽¹³⁾ sur des organes d'aviateurs soumis au bruit d'avions à réaction. Certaines fréquences font résonner douloureusement des organes tels que les yeux dans leurs orbites. Il serait intéressant d'appliquer à ces organes les formules de BOUASSE ⁽¹³⁾ (chap. VIII) sur la résonance des sphères liquides de tension superficielle A et de masse m :

$$T_2 = \sqrt{\frac{3\pi m}{8\sigma}} \quad T_3 = \sqrt{\frac{\pi m}{10\sigma}} \\ \text{avec } m = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho$$

3. PROBLÈME DE L'ÉQUIVALENCE PHOTOCIMIQUE DES U.S.

L'idée d'un effet photochimique direct, en système homogène, de la vibration U.S. a été lancée par MARINESCO ⁽⁵³⁾ en 1937, quoique les fréquences U.S. de l'ordre du mégacycle soient un milliard de fois plus faibles que les fréquences des vibrations

ultra-violettes électromagnétiques. Les conditions quantiques montrent que des effets photochimiques, des U.S., tels que l'impression de plaques, sont des effets secondaires des micro-étincelles de cavitation et ne sont pas dus à un équivalent U.V. de la vibration U.S. Car c'est bien une telle équivalence que MARINESCO admet comme explication de la réaction photochimique d'EDER :



Il admet (p. 47) que l'accroissement U.S. d'énergie cinétique, correspondant à une certaine température, amène cette énergie au niveau du quantum $h\nu$.

Il est d'importance secondaire que l'énergie cinétique soit due aux U.S. ou à l'agitation thermique correspondant à la température du liquide.

Il s'agit de savoir si Q calories sont chimiquement équivalentes à Φ photons ultra-violets. La réponse est négative si l'on se réfère au célèbre iodure de potassium. Une solution de IK reste incolore à l'ébullition, alors que les étincelles engendrées par les U.S. la font jaunir, d'ailleurs de même que la lumière.

Il faut donc attribuer la réaction d'EDER aux micro-étincelles de cavitation, non à une équivalence photochimique directe de la vibration ultra-sonore en système homogène.

CHAPITRE V

INACTIVITE CHIMIQUE DES VIBRATIONS ULTRA-SONORES SUR LES PETITES MOLECULES

1. IDÉE D'UNE ACTIVITÉ SPÉCIFIQUEMENT VIBRATOIRE

Les phénomènes d'absorption moléculaire, et les effets d'interprétation incertaine du chapitre IV, laissent quelque espoir de trouver la preuve d'une activité chimique des U.S., c'est-à-dire d'une action à l'échelle de la molécule. Cette action serait due à la transformation de la vibration U.S. en énergie vibratoire interatomique, qui amènerait un état de prédissoeiation et même qui accélérerait des réactions plus efficacement que l'élévation de température.

PARSHAD (*) a même envisagé une perturbation des orbites électroniques de valence sous l'effet

de la compression alternative, qui donnerait les coups de bélier de la cavitation de vapeur. J'ai d'ailleurs constaté que les U.S. ne changent pas les spectres d'absorption dans le visible et dans l'ultra-violet.

MASTAGLI ⁽⁵⁴⁾ a attribué, et bien à tort, jusqu'à présent, la dépolymérisation à des « phénomènes électriques pouvant modifier la répartition des charges internes...d'où une modification de la stéréochimie... d'où une action catalytique directe par modification de la charge électrique des carbones ». De tels espoirs semblent fondés sur la « formation spontanée de H_2O_2 ». Il est même question de la transmutation de l'hydrogène en deutérium. Ce programme d'un optimisme excessif n'a pas été réalisé par son auteur dont les publications ultérieures

(*) PARSHAD. — *Nature*, 1946, 158, 874 et *Ind. I of Phys.*, 1945, 19, 47.

prouvent son retour aux méthodes traditionnelles de la chimie organique. Cependant la sensibilité particulière de $I\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_5$ laisse actuellement (1956) quelque crédit aux vues de MASTAGLI.

2. RECHERCHES POLARIMÉTRIQUES

SZALAY aurait transformé du sucre de canne en monosaccharides. Mais des recherches ultérieures de ROIKH et STARKERMANN, puis de SATA et HARISAKI prouveraient plutôt que cette dépolymérisation a lieu par voie purement thermique.

Il faut donc, pour trancher la question de la spécificité des U.S. s'assurer qu'il n'y a pas d'échauffement au moins à l'échelle macroscopique, afin de réaliser des transformations isothermes. En comparant la vitesse de réaction à diverses températures on voit si les U.S. augmentent la constante de vitesse K. J'ai trouvé ainsi que d'autres chercheurs tels LIBOUTRY⁽¹⁹⁾, qu'il n'y a aucun accroissement de K attribuable aux U.S.

3. ETUDE CINÉTIQUE DE L'INVERSION DU SACCHAROSE

L'hydrolyse du saccharose sous l'effet des ions H^+ donne du glucose et du lévulose. Les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces trois corps sont respectivement :

$$s = 66.7 \quad g = 52.5 \quad l = -92.0$$

L'hydrolyse est monomoléculaire, donc, r étant le pouvoir rotatoire de la solution, à l'instant t :

$$\log \left(\frac{r_0 - r_f}{r - r_f} \right) = Kt$$

r_f désignant r à l'état final.

Il s'agit de déterminer si les U.S. donnent à K une valeur différente de celle qui correspond à la température T maintenue par un réfrigérant.

1^{re} Expérience. — Une solution de sucre à 12,5 % dans ClH 1,25 N était maintenue à 17° pendant qu'une autre était ultrasonnée à 15°. Les constantes K sont les pentes des isothermes de la figure 1, représentant les variations de $\log(r - r_f)$ en fonction du temps. Le rapport des pentes est 1,6 pour un écart de température de deux degrés seulement. En admettant que la vitesse d'une réaction double lorsque T augmente de dix degrés, le rapport 1,6 des vitesses incite à voir dans la vibration U.S. la cause d'une augmentation spécifique et isotherme d'énergie vibratoire des atomes réagissants (liaison = $\text{C} - \text{O} - \text{C} =$) correspondant à une élévation de T de 6 à 8°. D'où le contrôle suivant.

2^e Expérience. — Solution à 10 % de saccharose dans ClH normal. L'isotherme U.S. de 22° est enca-

drée de deux isothermes (non U.S.) de 20° et de 27°. Les constantes de vitesse K de la formule :

$$\log(r - r_f) = \log(r_0 - r_f) - Kt$$

sont données par le tableau I et la figure 2.

TABLEAU I

t	T	$T^{-1} 10^{-5}$	$K \cdot 10^6$	$6 + \log K$	point (fig. 3)
20°	293	344,3	273	8,436	C
22°	295	339,5	295	8,597	B
27°	300	333,3	705	8,848	A

Sur la figure 3 où la droite d'ARRHÉNIUS représente $\log K$ en fonction de T^{-1} cherchons l'ordonnée du point B d'abscisse 339,5 ($t = 22^\circ$). Son ordonnée est la même que celle du point B' d'abscisse 338,2 ($t = 22^\circ,7$) appartenant à la droite qui joint A et C (20° et 27°). Donc l'ultrasonnation à 22° correspond à un point B dont la température ne diffère que de 7 dixièmes de degrés de celle du point B' de l'isotherme thermique AB'C. Cette différence est de l'ordre des erreurs d'expériences. Il faut donc en conclure, en concordance avec les résultats d'autres chercheurs, que les U.S. à une température donnée ne donnent aucune activation équivalente à un échauffement mesurable.

4. RECHERCHE DE L'INFLUENCE DES U.S. SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DU GLUCOSE

1. Pendant l'ultrasonnation.

Tout d'abord, j'avais pensé observer un changement du pouvoir rotatoire (P.R.) d'une solution, pendant qu'elle est ultra-sonnée, car selon E. DARMOIS le P.R. dépend des interactions solvant-soluté.

Mais la diffraction élargit le disque observé dans le polarimètre à pénombre en une ellipse trouble et, dans la mesure où j'ai encore pu apprécier l'égalité des plages, je n'ai pas observé de changement du P.R. du glucose. J'ai renouvelé cette tentative avec du saccharose soumis à une onde stationnaire, sans plus de succès. D'ailleurs BOUASSE⁽¹⁵⁾ dit que la biréfringence accidentelle ne réagit pas sur le P. R.

2. Mutarotation du glucose.

J'ai entrepris cette étude sans l'idée préconçue de retrouver ce phénomène connu. Je m'attendais plutôt à observer une action originale des U.S. J'ai mesuré, à certains intervalles de temps, le P. R. de solutions que je transvasais du tube à essais, où elles subissaient les U.S. dans un tube polarimétrique de 20 cm³. La solution était maintenue

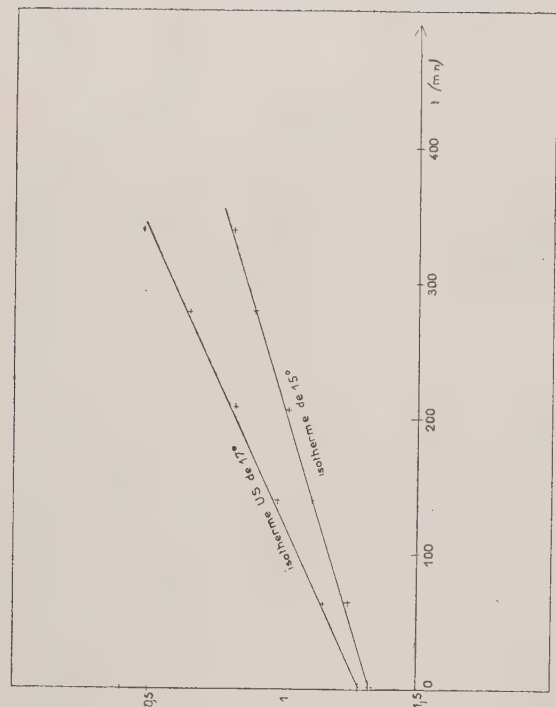


Fig. 2.

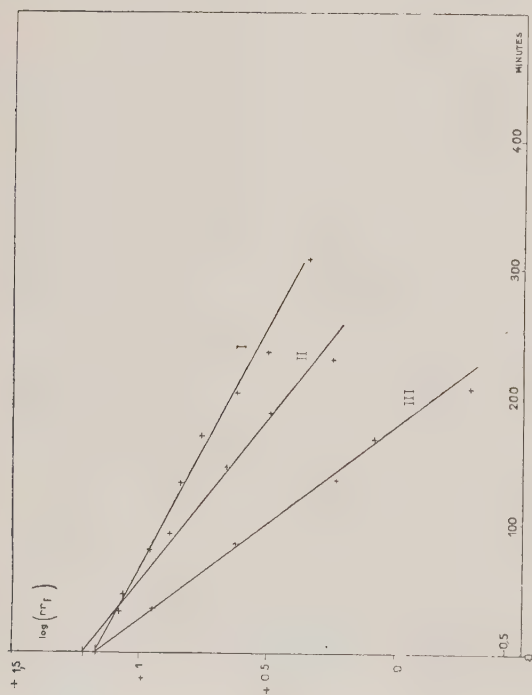


Fig. 1.

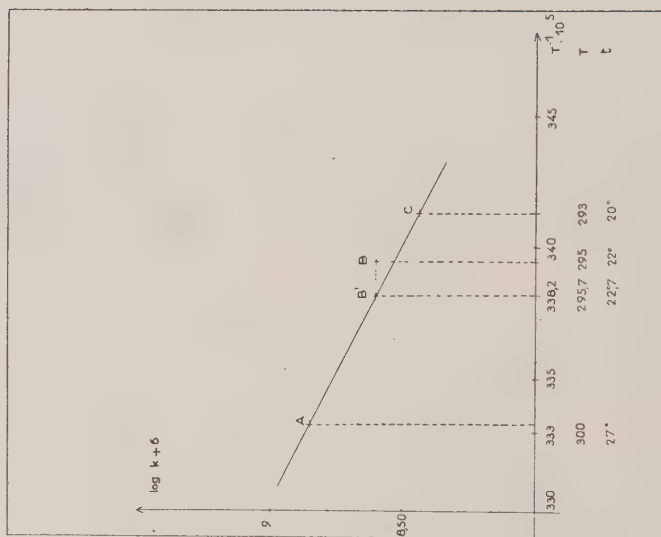


Fig. 3.

à 25°, par un réfrigérant, pendant l'ultra-sonnation. J'ai observé que le P.R. diminuait généralement, pour atteindre une valeur asymptotique R_f , qui dépendait naturellement de sa valeur initiale R_i , déterminée par la concentration. Mais le P.R. spécifique final R_f avait toujours la même valeur voisine de 53°, qui est précisément le P.R. du glucose après mutarotation. Les solutions très visqueuses à 40 % et 60 % qui avaient dû être préparées à chaud, ne changeaient pas de P.R. Ce qui est un deuxième argument en faveur d'une transformation se réduisant à la seule mutarotation. Restait à vérifier que le phénomène observé obéissait à la cinétique de cette dernière. La réaction bimoléculaire est soumise à la loi exponentielle :

$$R - R_f = A \exp. (-Kt).$$

que m'a suggérée l'existence de la valeur asymptotique R_f .

A l'instant initial :

$$t = 0 \quad R = R_i \quad \text{et} \quad A = R_i - R_f$$

Il faudra vérifier la constante de la valeur K de la relation suivante, qui s'en déduit en remplaçant les pouvoirs rotatoires spécifiques par les rotations mesurées. J'ai mesuré :

TABLEAU II

temps heures	R_o	$R - R_f$	$\frac{R - R_f}{R_i - R_f}$	$\log \frac{R - R_f}{R_i - R_f}$	K
0	18,5	8	1	0	
0,5	12,5	2	0,25	0,60	+ 1,20
1	11,5	1	0,125	0,90	+ 0,90
1,5	10,5	0	0	0	
2,5	10,5				

Il est difficile de parler d'une constante avec les valeurs 1,20 et 0,90. Mais ce glucose pur d'avant-guerre étant épuisé, j'ai recommencé les mesures à 15° avec un glucose récent, plus susceptible de

contenir des impuretés car son P.R. final est 42°5 au lieu de 52°5. J'ai mesuré les valeurs ci-dessous.

TABLEAU III

temps minute	R_o	$R - R_f$	$\frac{R - R_f}{R_i - R_f} = r$	$-\log r$	$K \cdot 10^3 = 10^3 \frac{\log r}{t}$
0	30	13	1	0	
10	28,6	11,6	0,892	0,04964	4,96
25	26,6	9,6	0,738	0,13194	5,26
40	25	8	0,616	0,21042	5,26
62	23,3	6,3	0,485	0,31426	5,10
85	21,5	4,5	0,346	0,46092	5,44
110	19,5	2,5	0,192	0,7167	0,5
	17				

K est voisine de $5 \cdot 10^{-3}$ et $K' = 2,3 K = 1,15 \cdot 10^{-2}$, alors que GRIGNARD (VIII, 1, 237) indique, à 15° pour le glucose pur : $K = 1,36 \cdot 10^{-2}$, en liqueur neutre.

Ces mesures me permettent d'affirmer qu'il ne se produit que la mutarotation, phénomène naturel, qui s'accomplit de lui-même en 6 à 7 heures et qui est accéléré par le chauffage et par les bases.

VAVON donne à 15° :

$$K = 10^{-2} + 0,25 [H] + 10^4 [OH]$$

3. Conclusion du Chapitre V.

Puisque les réactions sont du premier ordre, les raisonnements précédents concluent à l'inexistence, ou au moins à l'inefficacité chimique, d'entrechocs des molécules de saccharose ou de glucose, à supposer que les U.S. produisent de tels chocs ; ce que ne permet pas d'affirmer notre connaissance de l'état liquide [voir DARMOIS (23)].

Une expérience récente (1955) a montré l'indifférence d'une solution aqueuse de saccharose au traitement électro-mécanique qui dépolymérise les macromolécules de plexiglas.

TROISIÈME PARTIE

SYSTEMES HETEROGENES LIQUIDE-SOLIDE

INTRODUCTION AUX CHAPITRES VI ET VII

LES INTERACTIONS LIQUIDE-SOLIDE

1. A l'encontre des réactions considérées dans la deuxième partie, il ne s'agit plus d'effets secondaires et d'un faible rendement de la vibration d'un liquide (cavitation), mais de l'interaction d'un liquide et d'un solide. C'est-à-dire qu'il s'agit des effets du frottement dus à leur mouvement relatif.

Mon appareillage fait vibrer le liquide à haute fréquence (1 Mc/s) alors que le solide réagissant reste fixe. Mais il serait possible de faire vibrer le solide, à une fréquence plus basse puisqu'il s'agirait de barreaux métalliques longs de quelques centimètres. Il faudrait alors souder un de ces barreaux à l'extrémité d'un barreau magnétostrictif, l'ensemble résonnant vers 20 Kc/s.

Dans ces conditions le liquide vibrerait mais avec une longueur d'onde 5 fois plus petite dans le cas de l'aluminium et de l'éther par exemple, en raison du rapport des vitesses du son dans ces deux milieux.

2. *Applications biologiques.* La thérapeutique ultrasonore est en vogue, sans que l'on connaisse bien l'action des U. S. sur les diverses cellules, et même sur les échanges intercellulaires. Une grande partie des effets physiologiques est attribuée par DOGNON (²⁵, p. 150) à un « échauffement de friction lié aux différences de vitesse entre deux milieux hétérogènes en contact ». L'auteur souligne le parallélisme entre les échauffements par les U.S. et par les oscillations électriques de haute fréquence. On sait que les U.S. de 3 Mc/s sont plus thermogènes que ceux de 1 Mc/s.

Mais tout échauffement d'un tissu, qui est un effet hétérogène stationnaire, est précédé d'un état transitoire de décapage, pendant lequel le frottement d'un liquide sur une membrane détruit le film superficiel. Ce film est le siège du potentiel ζ (chap. VII), dit « potentiel de membrane » [chap. X de BUTLER (²²)]. Sans doute WUTTGE a-t-il signalé au Congrès d'Erlangen (²⁹), que les U.S. n'exercent aucune action sur les échanges ioniques à travers les membranes, c'est-à-dire normalement à leur surface, comme le ferait l'osmose électrique [ERL. (²⁹,

p. 151)]. Mais les deux chapitres de cette troisième partie montrent l'efficacité d'une action tangentielle, d'un liquide ultrasonné pour nettoyer une membrane encrassée.

D'autre part l'étude *in vitro* de l'action U.S. sur les gels montre qu'ils peuvent produire des liquéfactions *thixotropes*, ou modifier l'état des coacervats du protoplasme.

Si l'on admet l'existence d'un certain temps de relaxation nécessaire à la reconstitution du film comme sur les barreaux de Mg, plongeant dans une solution pyridique de Hg I₂, on voit l'intérêt d'une étude systématique de la fréquence d'itération et de la durée des impulsions, dont la technique se développe. Des phénomènes de fatigue ou d'épuisement cellulaires pourraient apparaître, comme pour le nerf optique soumis à des impressions lumineuses de fréquence infra-sonore.

Enfin si mes réactions peuvent se produire aussi bien en agitant le barreau avec un vibro-masseur, il y a un appareil intermédiaire entre ce dernier et les générateurs d'U.S. : le « Sanovac » (vacuum) produit un effet de ventouse alternatif, jusqu'à des dépressions de 0,33 atmosphère ; effet qui est voisin de la cavitation sans présenter l'inconvénient du dégazage, au-dessus d'un seuil de puissance U.S. encore mal défini.

3. *Applications industrielles* aux phénomènes de cristallisation. Qu'il s'agisse d'empêcher ou de favoriser le développement de cristaux plus ou moins gros, les U.S. agissent à la fois sur les phénomènes de diffusion de la liqueur-mère et sur la double couche d'HELMHOLTZ des micelles colloïdales. D'où une influence indubitable sur les phénomènes de précipitation, dont je ne me suis d'ailleurs pas occupé, en raison de la complexité de la cristallogénèse.

Les cristaux qui se développent sous l'influence de l'agitation ont une formation accélérée par les U.S. : c'est le cas du phosphate ammoniaco-magnésien et les U.S. accéléreraient, selon certains chercheurs, la séparation des terres rares par cristallisation fractionnée.

Réciproquement les U.S. peuvent empêcher la formation de gros cristaux, dont le développement exige le repos de la liqueur-mère. C'est le cas du sulfate de cuivre et du carbonate de calcium (« tar-tre »), d'où l'emploi d'U.S. de 20 Kc/s produits par des magnétostricteurs pour prévenir l'« entartrage » de canalisations telles que celles de chauffage central. Il semble que les U.S. exercent une double action contre la formation de macro-cristaux :

a) Ils multiplient les centres de cristallisations dans la mesure où ils font cesser l'état de sursaturation, à une certaine concentration.

b) Par une diffusion forcée de la liqueur-mère ils empêchent la croissance exagérée de tout micro-cristal. Mais cette action peut être exercée par une diffusion forcée du liquide à vitesse suffisante.

D'une part des U.S. de basse fréquence suffisent à produire le phénomène, alors que des sons audibles seraient gênants. D'autre part, à ces basses fréquences, n'existent pas les phénomènes d'interférences qui gênent la définition de la vitesse, de l'accélération et des forces de frottement qu'exige-rait l'étude des phénomènes.

L'action des U.S. sur la précipitation de certains sels vient d'être reprise récemment par SCHMID et JETTER ⁽⁸²⁾ pour SO_4Ba à 175 Kc/s et par EITER, MICHL et VOGL ⁽²⁷⁾ pour CoS et NiS de 880 Kc/s à 1 Mc/s en milieu acide.

A ces phénomènes s'ajoute l'application des U.S. à l'amélioration des dépôts galvanoplastiques et même au problème du « chromage dur ».

CHAPITRE VI

APPLICATION A LA PREPARATION DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES

Quatre facteurs déterminent ces réactions :

1. Décapage du métal réagissant ;
2. Aptitude du métal à donner un dérivé organo-métallique ;
3. Mobilité de l'halogène ;
4. Influence du solvant.

On verra que les U.S. n'agissent, que sur le premier facteur.

1. ACTION DÉCAPANTE DES U.S.

Si l'on ultrasonne un mélange réactionnel comprenant du bromobenzène, de l'éther et des copeaux de magnésium, on voit la réaction démarrer en quelques minutes, par formation du trouble caractéristique de l'éthéro-bromure de phénylmagnésium. Le réfrigérant et la modération de la puissance U.S. permettent d'éviter l'emballement de la réaction qui conduit au biphenyle, entre autres produits de polymérisation.

Si l'éther n'est pas anhydre, la couche de magnésie est décapée et le magnésium offre une surface fraîche à l'attaque. De plus le magnésien formé ne peut pas adhérer et stopper la réaction qui continue donc. Cette action décapante, diffusante, ou dissolvante à l'égard du magnésien s'obtient ordinairement par chauffage et par agitation, avec l'appareil de GRIGNARD. ETIENNE et DUFRAISSE ⁽³⁰⁾ ont utilisé un broyeur à boules ou un moulin à billes, servant généralement à fabriquer des poudres. L'action

décapante la plus efficace, mais peu commode à employer, est obtenue avec un tour : SHAW ⁽⁸¹⁾ a pu faire réagir, avec de l'éther très hydraté, des halogénures sur un barreau de Mg sur lequel un outil découpait des tournures. Le mélange réactionnel remplaçait l'eau de réfrigération de la surface de coupe.

J'ai vainement essayé de préparer des organo-zinciques sans recourir à l'alliage Zn-Cu de BLAISE, mais seulement avec des copeaux de Zn et de Cu tourbillonnant dans de l'iodure d'éthyle. Alors j'ai constitué des circuits Zn-Cu en reliant les deux extrémités d'une lamelle de Zn par un fil de Cu. Une bobine entourant l'éprouvette induisait des courants de haute fréquence dans ces circuits. Ces courants superficiels n'ont pas augmenté la réactivité des contacts.

2. RÉACTIVITÉ DU MÉTAL

Lithium. — Dans l'éther les organo-lithiens se préparent rapidement, même dans l'éther non anhydre (66° B). Cependant leur préparation reste impossible dans l'oxyde de butyle. S'il s'agit d'un empêchement stérique, les U.S. ne se montrent pas plus efficaces que pour accélérer l'oximation du camphre ⁽⁷⁰⁾.

Calcium. — Les organo-calciques ne se forment pas directement par réaction du calcium fraîchement coupé sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. L'essai d'entraînement par $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ reste vain.

Mercure. — Hg s'émulsionne immédiatement dans le mélange d'éther et d'halogénure. Cette dispersion de Hg qui prend naissance avec un bruit strident (rappelant la cavitation à 20 Kc/s) reste inactive sur C_2H_5Br .

Aluminium. — Al donne facilement des organo-aluminiques, par réaction d'un magnésien mixte (de GRIGNARD), sans qu'il faille recourir à un alliage Al-Mg. L'attaque d'Al par un halogénure organique ne se produit pas sous l'influence d'une tension alternative de 1.000 V/cm : Electrodes Al et Pt.

Zinc. — Comme signalé au paragraphe 1, l'alliage de BLAISE est indispensable.

Glucinium. — Ne réagit pas à l'état métallique, comme le mercure.

ASTAKOV et KĀBAKCHI ⁽³⁾ ont montré que l'aptitude d'un métal à donner des combinaisons organo-métalliques tient aux facteurs suivants :

1. Etat de saturation des orbitales de valence qui ne sont donc pas perturbées par les U.S. comme l'espérait PARSHAD ;

2. Place de l'élément dans la classification de MENDELEYEFF. Les essais précédents montrent donc que les U.S. n'altèrent pas suffisamment le réseau du cristal pour atteindre les facteurs de sa réactivité. Ils agissent à une échelle bien trop grande.

Un essai de réactivité d'un métal ordinairement passif, ou un essai d'altération du potentiel de dépôt sur ce métal, pour être tenté dans les conditions optima exigerait une altération de la maille cristalline, au moins dans les ventres de déplacement. Pour cela le morceau de métal devrait être soudé à l'extrémité d'un magnéto-stricteur, de façon à former une tige de longueur totale telle que l'ensemble puisse vibrer à la résonance avec une amplitude susceptible de donner à la maille les dimensions du réseau d'un métal réactif, tel que le magnésium.

3. MOBILITÉ DE L'HALOGÈNE

Les bromures ou iodures d'éthyle ou de phényle réagissent en quelques minutes, mais on sait que le monochlorobenzène ne réagit pas, de même que le parabromobiphényle.

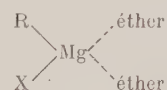
Pour essayer de rendre mobile le chlore de C_6H_5Cl j'ai ajouté au champ U.S. un champ électrique intense

de 100 V/cm, entre Mg et Pt. Que Mg soit anode ou cathode, avec des tensions continues, ou alternatives, il est impossible d'intercaler Mg entre Cl et C_6H_5 .

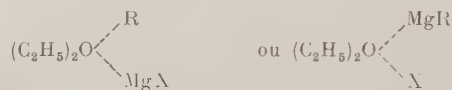
4. NÉCESSITÉ DES SOLVANTS

Non seulement la présence d'un solvant (éther, ester, amine primaire (aniline), secondaire ou tertiaire (C_5H_5N), s'avère indispensable, mais encore doit-il se trouver à une dose convenable. BRUN ⁽¹⁷⁾, p. 152) l'a trouvée voisine des proportions « une molécule d'halogénure pour deux d'éther », en recherchant le maximum de la tension développée entre le Mg et une électrode en Pt, lors de la formation du magnésien.

C'est un argument en faveur de la formule :



que JOLIBOIS et KULLMANN ⁽⁴³⁾, p. 927) de leur côté, préfèrent avec PFEIFFER aux formules que GRIGNARD proposait vers 1900 :



Cependant la chimie moderne des solvants hydroïdes (ou organiques), tels que la pyridine, les éthers, les alcools, etc... est plutôt en faveur de sels d'« onium ».

5. CONCLUSION DU CHAPITRE VI

Les U.S. ne peuvent intéresser la préparation d'organo-métalliques que s'il faut éliminer ou le recours au cristal d'iode, ou le chauffage, ou l'agitation classique. Une molécule fragile ne subira aucun dommage, par action mécanique des U.S., et surtout en milieu étheré (suppression des effets de la cavitation par gaz inhibiteur).

La pyridine réagit sur $I C_2H_5$ en donnant l'iodure d'éthylpyridinium. Celui-ci ultrasonné avec Mg donne un organo-magnésien qui réagit sur la pyridine en donnant facilement des produits complexes. Cette vive réactivité de la pyridine m'a incité à remplacer C_2H_5I par $Hg I_2$: ainsi en suis-je venu aux réactions de déplacement (chap. VII).

CHAPITRE VII

REACTIONS DE DEPLACEMENT

1. APPAREILLAGE

Le montage est celui que représente la figure 1 du paragraphe 2 du chapitre I. Dans l'axe se trouve le barreau constituant l'anode soluble : Mg, Cu, Zn, Cd, etc... Il est immergé dans la solution d'un autre métal : par exemple dans une solution pyridique d'iodure mercurique.

Pour mesurer la force électromotrice de la pile dans la composition de laquelle ces deux premiers éléments peuvent entrer, j'utilise comme seconde électrode l'électrode externe de platine. Ce métal est positif par rapport au magnésium.

Pour déterminer l'effet des U.S. sur les électrolyses j'ai fait régner entre le platine et le barreau des tensions de signes variés.

2. SOLUTIONS PYRIDIQUES DE SELS MÉTALLIQUES

Comme je l'indique au paragraphe 5 du chapitre VI ces réactions entre du magnésium et une solution pyridique m'ont été révélées par la substitution d'un iodure métallique à un iodure organique, lorsque je cherchai à éprouver l'aptitude de la pyridine à réagir avec un sel métallique, qui aurait dû rester inactif. C'est alors que j'ai consulté les traités d'AUDRIETH et KLEINBERG ⁽⁴⁾ et de JANDER sur la chimie des solutions non aqueuses.

La pyridine a l'avantage de dissoudre un grand nombre de sels, sans exiger la liquéfaction à basse température comme NH_3 , SO_2 ,... De plus elle n'est guère toxique en pratique, par suite de sa faible tension de vapeur.

La pyridine dissout facilement les sels suivants, appartenant à une liste de 67 sels que donne AUDRIETH (p. 123).

I. AgSCN , AgNO_2 , AgNO_3 , $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgI_4K_2

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{O}_2)_2$, PbCl_2 , mais ni PbI_2 , ni PbBr_2 , ni sels de mercure monovalent. De plus l'iodure d'éthylpyridinium ne précipite pas HgI_2 dans une solution du cation mercurique, mais il précipite PbI_2 dans une solution de Pb^{++} .

II. CuCl , CuBr , CuSCN , CuF_2 , mais non $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , SnBr_2 , SnCl_4

CdI_2 , $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, mais non SbCl_3 , ni CdCl_2 , ni CdBr_2 .

III. MgCl_2 , MgBr_2 , MgI_2

Echelle des tensions de dépôt. — Les déterminations manquent encore, mais les réactions de déplacement montrent que l'ordre des tensions est presque le même que dans H_2O :

Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Sn, Pb, Cu, Bi, Hg, Ag, Pt.

3. RÉACTIONS DE DÉPLACEMENT

L'ultrasonation d'une solution pyridique de HgI_2 dans laquelle plonge un barreau de magnésium fait apparaître rapidement un nuage gris. Après filtration et dissolution dans l'acide nitrique, on constate que H_2S donne un précipité noir de SHg . Donc les U.S. ont donné la réaction :



équivalente à la réaction ionique de déplacement :



Mais le mercure dispersé donne des amalgames avec Mg qui se dissout et se creuse en certains points d'attaque, comme lorsqu'il donne des organomagnésiens.

On obtient en général des dispersions d'un métal plus électropositif que Hg. Par exemple des barres de Zn, Cd, Cu donnent des réactions analogues.

Réciproquement un métal donné tel que Mg donne ces mêmes réactions avec des sels de cations moins positifs, soit par exemple avec des solutions pyridiques de :

ZnCl_2 , SnCl_2 , AgNO_3 , $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

La nature du solvant joue elle-même un rôle secondaire. Des solutions de HgI_2 dans l'éther, le dioxane ou même des dispersions dans le benzène donnent ces réactions en facilitant le contact de HgI_2 avec Mg.

Cependant la réaction n'est pas toujours aussi nette qu'avec HgI_2 qui donne des amalgames rongant le métal positif. Une solution du cation Argent en présence d'un fil de cuivre peut recouvrir celui-ci d'un dépôt d'argent brillant, qui protège Cu d'une attaque ultérieure. C'est dire que l'agitation U.S. ne peut pas surmonter l'adhérence du dépôt d'Ag sur Cu, en sorte que le fil de cuivre augmente de poids, au lieu d'en diminuer.

De plus, de telles réactions ne sont pas spécifiques des U.S. en ce sens que la fréquence des vibrations joue un rôle secondaire. Une agitation analogue pourrait s'obtenir à des fréquences très basses.

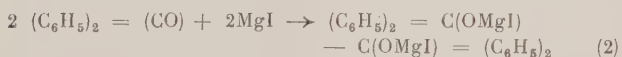
4. DÉPLACEMENT DE Pb DES SUSPENSIONS DE PbI_2

PbI_2 étant insoluble dans la pyridine, les réactions de déplacement se sont montrées impossibles. Cependant la présence d'un accepteur d'iode permet de faire apparaître Pb à l'état dispersé. Il s'agit de la benzophénone qui se transforme en organo-magnésien de la benzopinacone.

Cette réaction est signalée par JOLIBOIS et KULLMANN ⁽⁴³⁾ : « l'action réductrice des réactifs de GRIGNARD vis-à-vis de certaines cétones est la même que celle de l'association Mg et MgI_2 (ou MgBr_2), dont GOMBERG et BACHMANN ont fait l'étude ».

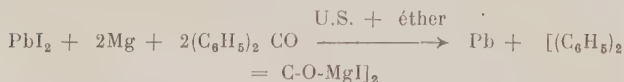
C'est ainsi que la benzophénone en solution étherée, soumise à l'action de $\text{Mg} + \text{MgI}_2$, conduit au magnésien mixte du benzopinacol (qui a été identifié).

GOMBERG et BACHMANN admettent la formation intermédiaire du sous-halogénure MgI qui serait l'agent réducteur :



A la page 924, JOLIBOIS et KULLMANN concluaient le chapitre sur le mécanisme de la formation des organo-magnésiens mixtes, en déclarant « insuffisant de support expérimental des hypothèses de GOMBERG et BACHMANN ».

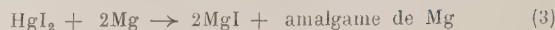
Or, j'ai observé que la solution étherée de benzophénone ultrasonnée en présence de PbI_2 et de Mg en copeaux donne une réaction exothermique, qui s'accompagne de l'apparition de Pb. On peut d'ailleurs remplacer l'oxyde d'éthyle par l'acétate d'éthyle. On a donc la réaction :



Tout se passe donc comme si la présence de cette cétone réductible par $\text{Mg} + \text{MgI}_2$, avait rendu possible la réaction de déplacement :



Réaction analogue à la suivante :



réaction, par laquelle les organiciciens démarrent quelquefois leurs préparations de réactifs de GRIGNARD, lorsqu'elles sont pénibles.

Si l'on admet pour la réaction (2) un équilibre analogue à (1), on peut dire que la réduction de plomb s'opère en milieu non ionisant, en déplaçant l'équilibre entièrement vers la droite par la présence d'un accepteur de MgI . Si l'on se refuse à admettre l'existence anormale de ce sous-iodure, on peut admettre qu'en présence à la fois de PbI_2 et de benzophénone, l'atome de magnésium se lie simultanément à l'oxygène cétonique et à l'iode, pour lequel il révèle seulement alors une affinité plus grande que celle de Pb. En présence de la cétone réductible, la solution dans l'éther (ou dans l'ester), donc les liaisons « oxonium » permettent une réaction ionique, qui se produit aussi bien d'ailleurs en milieu pyridique.

Une autre méthode, consiste à dissoudre PbI_2 , par introduction de l'ion nitrique, en ajoutant NO_3Ag par exemple. A ce moment, on se trouve en présence des cations Pb^{++} et Ag^+ et des anions NO_3^- et I^- , qui permettent la réaction de déplacement ordinaire.

EFFETS DES U.S. SUR LA F.E.M. DES PILES

Les paragraphes suivants sont consacrés à un phénomène électrique lié aux réactions de déplacement. Il est dû aux U.S. car il disparaît par désaccord du condensateur du C.O. Sa disparition est instantanée. Son apparition demande une ou deux secondes, mais cette inertie n'est peut être due qu'au moment d'inertie de l'aiguille du galvanomètre.

Le dernier paragraphe montrera que ce phénomène, lié à l'action décapante des U.S. explique les réactions de déplacement par destruction du film, qui est le siège du potentiel électrocinétique ζ .

5. DÉPLACEMENTS PAR LE MAGNÉSIUM

Pt-Mg. Electrolyte : solution S_1 du paragraphe 6.

Éléments de la pile. — f.e.m. : 0,80 volt, les U.S. donnent une baisse immédiate à 0,60 volt (25 %), suivie d'une remontée à la valeur initiale en moins de 10 secondes.

Electrolyse. — 1. *Mg anode* : $U = 10$ volts ; $I = 5,2$ mA, les U.S. ne donnent pas de variation sensible, c'est-à-dire n'augmentent pas le départ de Mg vers la cathode en Pt, ni le dépôt de Ag sur cette dernière.

2. *Mg cathode* : $U = 10$ volts ; $I = 4,4$ mA, les U.S. donnent une augmentation réversible et progressive (en 30 secondes) à $I = 5,4$ mA soit

+ 20 %. Ce rôle s'explique par décapage de la cathode qui s'encrasse progressivement, de sorte que I tombe à 3,6 mA en quelques minutes.

3. 10 volts alternatifs, $I = 3,6$ mA monte à 5,4 mA par action des U.S. Leur suppression ramène I à 4,4 mA et une nouvelle application à 5,4 mA.

Conclusion. — Le rôle décapant des U.S. explique bien qu'ils diminuent la résistance du voltamètre. Quant à la baisse de f.e.m. des piles elle est conforme à la règle générale et peut s'expliquer par la suppression du potentiel ζ , qui vaudrait donc 20 mV.

tiel est proche de cette valeur asymptotique. Le phénomène rappelle la charge d'un condensateur.

Afin de gêner l'agitation, à même puissance U.S., la solution a été rendue visqueuse par du camphre :



B. *Solution S_2 pyridique de NO_3Ag et de $C_{10}H_{16}O$.*

Composition de S_2 : 15 cm³ de S_1 + 23,3 g de $C_{10}H_{16}O$

Constantes physiques $d = 1,01$, $\eta_{20} = 2,79 \cdot 10^{-2}$: (η de $S_2 = 2,71 \eta$ de S_1), $C = 1,16$ milli N en NO_3Ag 17 cm³ de S_2 mouillant 3,3 cm de Cu.

TABLEAU I

Opérations successives

Temps croissant	Pile (Pt +)			Electrolyse		
	Tension mV	Intensité A	Résist. interne Ohms	Tension V	Intensité mA	R. interne
repos.....	250	65	2.850			
+ U.S.	50	15	3.350			
repos.....				10 =	2,5	4.000
+ U.S.				Cu +		
repos.....				Pt	2,6	3.840
+ U.S.				10 =	2,6	3.840
repos.....				Cu		
+ U.S.				Pt +	2,7	3.700
repos.....					1,4	7.150
+ U.S.				10 ~	2	5.000
repos.....	340					
+ U.S.	20					

6. DÉPLACEMENTS PAR LE CUIVRE

A. Solutions S_1 .

Une tige de Cu ($\Phi = 2$ mm, $H = 14$ cm) est immergée sur une hauteur de 2 cm dans une solution pyridique S_1 de NO_3Ag , de titre 2,94 mN.

La tension de la pile Pt(+) — (NO_3Ag , Py) — Cu(—) est au repos de 400 mV avec débit de 280 microampères.

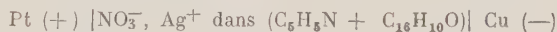
Sous l'influence des U.S. la tension baisse instantanément à 100 mV et l'intensité à 60 mA. Dans les deux cas la résistance interne de la pile est de 1.670 ohms.

On observe les mêmes baisses de tension et d'intensité lorsque, au lieu d'ultrasonner, on remue à la main l'électrode de cuivre suivant son axe vertical, donc sans changer notablement la résistance interne.

Après la baisse brusque de potentiel on observe au repos, une lente remontée à sa valeur initiale. La remontée est d'autant plus lente que le poten-

Commentaires. — 1. Le camphre a eu pour premier effet très naturel de rendre plus que double la résistance de S_2 par rapport à celle de S_1 .

2. Les U.S. continuent à abaisser d'environ 200 millivolts (et de 80 %) la f.e.m. de la pile constituée par la chaîne :



à la température de 16°.

3. Par contre, lors d'une électrolyse, les U.S. augmentent très faiblement l'intensité (de 4 %). comme si leur rôle était de débarrasser les électrodes d'une couche isolante. Quant à l'action des U.S. sur la f.e.m. des piles, elles ne peut pas s'expliquer par un échauffement local instantané, dû au frottement de la solution sur l'électrode centrale. En effet autour de 16° ces piles ont un coefficient de température positif alors que le coefficient U.S. est négatif, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II

tempér. ...	16°	20°	21°	24°	26°	27°	29°	31°	34°	38°
f.e.m.en mV	30	34	36	42	48	46	47	48	48	48

d'où le coefficient + 1,9 mV par degré dans la partie rectiligne ascendante de la courbe qui se déduit de ce tableau II. Par contre l'action des U.S. lors d'une électrolyse est la même que celle d'un échauffement, qui aide la dissolution ou le départ des produits recouvrant les électrodes : on sait que la conductibilité des électrolytes est une fonction croissante de la température, comme le montrent les tableaux III et IV.

TABLEAU III

Electrolyse (au repos) sous 10 volts avec Cu cathode

<i>t</i> croissante	25°	30°	25°	39°	47°
I (mA) initiale	3	3,5	4,5	4,3	4,5
Finale I (mA) après 2 minutes	2,5	3	3,8	2,8	2,3

La valeur finale plus faible s'explique par l'encrassement de la cathode de faible surface.

TABLEAU IV

Electrolyse avec Cu anode

<i>t</i> décroissante	49°	47°	45°	42°	40°	38°
I (mA) initiale	4,1	4,0	4,0	4,1	4	4
I (mA) finale	3,9	3,8	3,9	3,9	4	3,5

4. Si l'on accroît la dose de camphre jusqu'à tripler le volume de S₂ tout déplacement cesse.

C. Conclusion du paragraphe 6.

L'action électrochimique tangentielle des U.S. sur les piles Cu-Ag-Pt n'est pas thermique mais mécanique, c'est-à-dire décapante. L'explication des changements de f.e.m. par production d'une force contre-électromotrice de frottement est à rejeter, puisque de faibles déplacements donnent le même effet. Le phénomène est identifié au paragraphe suivant.

7. THÉORIE DU PHÉNOMÈNE

Il est naturel de chercher à faire entrer l'électrochimie du déplacement dans le cadre des applications chimiques des U.S. Il faut cependant remarquer une différence de principe entre les différents effets :

1. Dans les réactions de déplacement les U.S. agissent tangentiellement, c'est-à-dire que les vec-

teurs gradients de vitesse ou de pression U.S. sont parallèles à la surface décapée.

2. Dans la majorité des applications galvanoplastiques ces vecteurs sont normaux à la surface, sauf dans les cas où il s'agit de la décaper pour produire les dispersions (CLAUS) ou des dégazages (ROLL).

D'autre part l'effet électrochimique le plus connu est l'effet DEBYE, prévu par la théorie des électrolytes, et qui consiste en une perturbation du nuage ionique. Il donne lieu à des différences de potentiel de l'ordre du microvolt, ayant la fréquence des U.S., qui est de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation du nuage (micro-seconde). Mais l'effet DEBYE est alternatif et très petit. Il est donc à rejeter comme explication d'une d.d.p. de la dizaine de millivolts et continue.

Un phénomène de cet ordre de grandeur a été trouvé par YEGAR et HOVORKA (¹⁹). Il est dû à un surcroît de pression de H₂ sur une électrode à hydrogène. D'où une mesure électrique de la pression U.S.

Potentiel ζ. — Cependant il est plus vraisemblable de considérer une variation du *potentiel électrocinétique ζ* ; variation calculée par ENDERBY (²⁸) pour des suspensions colloïdales, mais applicable aux électrodes. ENDERBY, rappelle que VIDTS et RUTGERS ont mesuré les variations de ce potentiel et ont trouvé des dixièmes de millivolt, soit le centième de leurs estimations théoriques. ENDERBY lui-même trouve les mêmes ordres de grandeur, ce qui prouve combien les hypothèses de calcul sont loin de la réalité.

Cependant la perturbation de ce potentiel ζ par l'agitation U.S. apparaît comme la meilleure explication des phénomènes électriques des paragraphes précédents, si l'on consulte une bibliographie ancienne et française, que paraissent ignorer les auteurs modernes de traités sur la chimie physique des surfaces, tels BIKERMAN, BUTLER (²²), REIS (⁶⁹). Ce potentiel est dû partiellement, selon VLES, à la double couche de HELMHOLTZ, dont la destruction par les U.S. explique certaines floculations de suspensions colloïdales.

Dans un article de 1930 sur le potentiel électrocinétique des métaux et sur la force électromotrice de mouvement, PROCOPIU (⁶¹) rappelle que « beaucoup d'expérimentateurs ont observé que le déplacement d'une électrode produit un changement de force électromotrice ». Dans des solutions aqueuses PROCOPIU trouve des f.e.m. de l'ordre de la dizaine de mV.

Cet auteur cite l'article d'Edmond BECQUEREL (⁷), datant de 1855 sur les « effets électriques produits au contact des solides et des liquides en mouve-

ment ». Les BECQUEREL entreprirent ces recherches vers 1840. Ils trouvèrent qu'un circuit symétrique Pt-Pt donnait une tension lorsqu'une des deux lames immergées dans H_2O était mise à l'air puis immergée de nouveau. En dehors de l'hypothèse de l'occlusion d'air ils songèrent à une f.e.m. de *frottement*, car il n'est pas nécessaire de sortir une des lames, il suffit de l'agiter dans l'eau. E. BECQUEREL signale l'électrisation des gouttes de vapeur d'eau par frottement, analogue à l'effet ballo-électrique. En faisant varier le métal des électrodes et le liquide (Pt, Au, Bi, C, Cu, Sb, Fe, Pb dans SO_4H_2 ou NaOH dilués), il a trouvé :

1. Que l'effet est le même si on agite une électrode dans le liquide, ou le liquide autour d'une électrode fixe (*analogie avec les U.S.*).

2. De plus l'effet renforçateur de suspensions de corps conducteurs a été trouvé avec MnO_2 et C, donc on comprend que les suspensions donnent des f.e.m. notables.

3. Si le liquide est en mouvement par rapport à deux électrodes inégalement attaquées (Mg et Pt dans mon cas) la d.d.p. de la pile est augmentée par dépolarisation.

BECQUEREL utilisait des solutions aqueuses et il pouvait considérer la dépolarisation par dégazage comme une explication plausible du 3^e cas. Mais le développement ultérieur de la chimie colloïdale et de la cataphorèse ont permis à FREUNDLICH

(cité par PROCOPIU) de distinguer deux composantes dans la f.e.m. métal-solution :

1. Le potentiel thermodynamique ε de NERNST entre les profondeurs des deux phases.

2. Le potentiel électrocinétique ou cataphorétique ζ qui joue au niveau de l'interface liquide-solide, dans l'épaisseur du film liquide de contact.

Conclusions. — Les U.S. en détruisant le film changent la somme *algébrique* $\varepsilon + \zeta$ par annulation de ζ . Les expériences du chapitre VII montrent également l'analogie entre les solutions pyridiques et aqueuses, puisque l'on peut admettre l'existence du potentiel ζ dans la pyridine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ARNIM-HENGLEIN. — Chemische Wirkungen von kontinuierlichen und impulsmodulierten hörbaren Schallwellen. — *Z. f. Naturforschung*, 1955, vol. 10b, cahier 1, 20-26.
- (2) RUST (H. H.). — *Angew. Chemie*, 1953, **65**, 249 ; 1952, **64**, 162.
- (3) HENGLEIN (A.). — Chemische Wirkungen von impulsmodulierten Ultraschallwellen. — *Z. f. Naturforsch.*, 1954, vol 9b, cahier 4, 252-256.
- (4) et (5) HENGLEIN (A.). — *Die makromolekulare Chemie* 1954, vol. 14, 128-145 ; 1955, vol. 15, 188-210 ; *Z. f. Nat.* 1952, vol. 7b, cahier 8, 484.
- (6) HENGLEIN (A.). — *Z. f. Nat.*, 1953, vol. 8b, cahier 3, 160.
- (7) HENGLEIN (A.). — *Z. f. Nat.*, 1953, vol. 8b, cahier 3, 277-284.
- (8) DOGNON (A.) et SIMONOT (Y.). *J.C.P.*, 1955, **52**, 486-491.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

POLAROGRAPHIE AVEC ÉLECTRODES SOLIDES.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 Avril 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université

A. DAVY.

